

Untersuchungen über Darstellungen
und Reaktionsverhalten einiger
N-Dichlormethylen-carbonsäureamide
sowie N-Dichlormethylen-sulfonamide

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
WALTER HAUSSMANN
aus München

Marburg/Lahn 1967

Untersuchungen über Darstellungen
und Reaktionsverhalten einiger
N-Dichlormethylen-carbonsäureamide
sowie N-Dichlormethylen-sulfonamide



Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von
WALTER HAUSSMANN
aus München

Marburg/Lahn 1967



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 10. 2. 1967

Tag der mündlichen Prüfung: 3. 5. 1967

Berichterstatter: Dozent Dr. R. Neidlein

Mitberichterstatter: Professor Dr. H. Böhme

Meinen Eltern und meiner Frau
gewidmet *

Theoretischer Teil

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	15
<u>2. Hauptteil</u>	
2.1. Darstellung von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden	17
2.1.1. Chlorierung der N-Acylisothiocyanate	18
2.1.2. Chlorierung der N-Acyl-dithiocarbaminsäureester	20
2.1.3. Chlorolyse der N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-carbonsäureamide	20
2.2. Synthese der N-(C-Chlor-S-chlor-mercapto-methylen)-carbonsäureamide	24
2.3. Umsetzung von N-(C-Chlor-S-chlor-mercapto-methylen)-carbonsäureamiden mit nucleophilen Verbindungen	25
2.4. Reaktionsverhalten von N-Acylisocyanaten und N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden gegenüber anorganischen Säurechloriden	26
2.5. Umsetzungen von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden mit nucleophilen Reaktionspartnern	31
2.6. Polymerisation von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden	34
2.7. Darstellung der N-Dichlormethylen-sulfonamide	36
2.8. Umsetzungen von N-Dichlormethylen-sulfonamiden mit nucleophilen Reagenzien	39
2.9. Gehaltsbestimmung von 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-oxdiazolen	58
2.10. Polymerisation von N-Dichlormethylen-sulfonamiden	64

	Seite
2.11. Synthese der N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamide	65
2.12. Umsetzungen der N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamide mit nucleophilen Verbindungen	68
2.13. Herstellung der N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide	69
2.14. Reaktionen der N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide	73
2.15. Darstellung von Derivaten des Diisocyan-tetrabromids	81
3. Zusammenfassung	83

Praktischer Teil

Allgemeine Bemerkungen	87
N-Dichlormethylen-benzamid (13 a)	87
N-Dichlormethylen-äthoxyformamid (13 b) bzw. (16 d)	88
N-Dichlormethylen-p-toluylamid (13 c)	89
N-Dichlormethylen-p-chlor-benzamid (16 a)	90
N-Dichlormethylen-o-methoxy-benzamid (16 b)	91
N-Dichlormethylen-m-methoxy-benzamid (16 c)	91
N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-benzamid (18 a)	92
N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-p-toluylamid (18 b)	92
N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-p-chlor-benzamid (18 c)	93
N-Benzoyl-N'-o-tolyl-S-o-toluidino-isothio-harnstoff (19 a)	94

	Seite
N-p-Toluyyl-N'-cyclohexyl-S-cyclohexylamino- isothioharnstoff (19 b)	94
N-p-Chlorbenzoyl-N',-p-tolyl-S-p-toluidino- isothioharnstoff (19 c)	95
N-Dichlormethylen- α . α -dichlorbenzamid (20)	96
α -Phenyl- α -chloralkyliden-carbaminsäure- chlorid (21 b)	96
α -Phenyl- α -chloralkyliden-carbaminsäurechlorid aus Benzyl-isocyanat und Chlor	97
N-(1.2.2-Trichlor-äthyliden)-carbaminsäure- chlorid (23 a)	98
N-(1.2.2.2-Tetrachlor-äthyliden)-carbamini- säurechlorid (23 b)	98
N-(Bis-äthylenimino-methylen)-benzamid (27 a)	99
N-(Bis-benzylamino-methylen)-benzamid (27 b)	99
N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-benzamid (27 c)	100
N-(Bis-p-toluidino-methylen)-p-chlor- benzamid (27 d)	101
N-(Bis-o-toluidino-methylen)-m-methoxy- benzamid (27 e)	101
N-(Bis-p-toluidino-methylen)-o-methoxy- benzamid (27 f)	102
N-(Bis-benzylamino-methylen)-p-toluylamid (27 g)	102
N-(Bis-p-toluidino-methylen)-p-toluylamid (27 h)	103
N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-p- toluylamid (27 i)	103
N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamid (17)	104
2-Benzoylimino-1.3-oxthiolan (28 a)	104
2-(p-Chlor-benzoylimino)-1.3-oxthiolan (28 b)	105

	Seite
2-Benzoylimino-1.3-dithiolan (29)	106
2-Benzoylimino-1.3-benzodioxol (30)	107
N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid (32 a)	107
N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid (32 b)	108
N-Dichlormethylen-methylsulfonamid (32 c)	108
N-(Bis-diamino-methylen)-benzolsulfonamid (35 a)	109
N-(Bis-diäthylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35 b)	110
N-(Bis-propylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35 c)	110
N-(Bis-anilino-methylen)-benzolsulfonamid (35 d)	111
N-(Bis-benzylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35 e)	112
N-(Bis-o-toluidino-methylen)-benzolsulfonamid (35 f)	112
N-(Bis-p-toluidino-methylen)-benzolsulfonamid (35 g)	113
N-(Bis-piperidino-methylen)-benzolsulfonamid (35 h)	113
N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35 i)	114
N-(Bis-anilino-methylen)-p-toluolsulfonamid (35 k)	115
N-(Bis-p-toluidino-methylen)-p-toluolsulfonamid (35 l)	115
N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-p-toluolsulfonamid (35 m)	116
N-(Bis-benzylamino-methylen)-methylsulfonamid (35 n)	116
N-(Bis-p-toluidino-methylen)-methylsulfonamid (35 o)	117

	Seite
N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-methyl-sulfonamid (35 p)	117
N-(Bis-piperidino-methylen)-methylsulfonamid (35 q)	118
N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (36 a)	119
N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-äthyl-N'-phenyl-formamidin (36 b)	119
N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-diphenyl-formamidin (36 c)	120
N-p-Toluolsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (36 d)	121
N-p-Toluolsulfonyl-C-chlor-N'-äthyl-N'-phenyl-formamidin (36 e)	121
N-p-Toluolsulfonyl-C-chlor-N'-diphenyl-formamidin (36 f)	122
N-Methylsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (36 g)	123
N-Benzolsulfonyl-C-(N'-pentacyclomethylen)-N''-methyl-N''-phenyl-formamidin (39)	123
N-(Bis-dimethoxyphosphinyl-methylen)-benzolsulfonamid (46 a)	124
N-(Bis-diäthoxyphosphinyl-methylen)-benzolsulfonamid (46 b)	125
N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid (47)	125
2-Benzolsulfonylimino-1.3-oxthiolan (48 a)	126
2-(p-Toluolsulfonylimino)-1.3-oxthiolan (48 b)	127
2-Benzolsulfonylimino-1.3-dithiolan (49)	127
N-(Bis-äthoxy-methylen)-benzolsulfonamid (50)	128
N-Benzolsulfonyl-N-äthyl-carbaminsäure-äthylester (51)	129

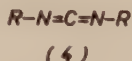
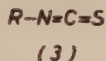
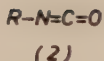
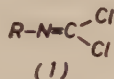
	Seite
2-N-Benzolsulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 a)	130
2-N-Benzolsulfonylamino-5-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 b)	130
2-N-Benzolsulfonylamino-5-(m-methoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 c)	131
2-N-Benzolsulfonylamino-5-(o-methoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 d)	132
2-N-Benzolsulfonylamino-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57 e)	132
2-N-Benzolsulfonylamino-5-m-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57 f)	133
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 g)	134
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 h)	134
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-(m-methoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 i)	135
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-(o-methoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 k)	136
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57 l)	136
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-m-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57 m)	137
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-o-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57 n)	137
2-N-Methylsulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 o)	138
2-N-Methylsulfonylamino-5-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57 p)	139

	Seite
2-N-Methylsulfonylamino-5-(m-methoxy)-phenyl- 1.3.4-oxdiazol (57 q)	139
2-N-Methylsulfonylamino-5-(o-methoxy)-phenyl- 1.3.4-oxdiazol (57 r)	140
2-N-Methylsulfonylamino-5-p-tolyl- 1.3.4-oxdiazol (57 s)	141
2-N-Methylsulfonylamino-5-m-tolyl- 1.3.4-oxdiazol (57 t)	141
2-N-Methylsulfonylamino-5-o-tolyl- 1.3.4-oxdiazol (57 u)	142
2-Amino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (60)	142
2-N-Benzolsulfonylamino-5-phenyl- 1.3.4-oxdiazol (61 a)	143
2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-phenyl- 1.3.4-oxdiazol (61 b)	144
N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)- benzolsulfonamid (67 a)	145
N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-p- toluolsulfonamid (67 b)	145
N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)- methylsulfonamid (67 c)	146
N-(C-Brom-methylmercapto-methylen)- benzolsulfonamid (68)	147
N-(C-pyrrolidino-methylmercapto-methylen)- benzolsulfonamid (70 a)	147
N-(C-piperidino-methylmercapto-methylen)-p- toluolsulfonamid (70 b)	148
N-(Methylmercapto-p-toluolsulfonylimino-methyl)- O-benzyl-hydroxylamin (70 c)	149
N-(C-methylanilino-methylmercapto-methylen)- p-toluol-sulfonamid (70 d)	149

	Seite
N-(C-benzylamino-methylmercapto-methylen)- methylsulfonamid (70 e)	150
N-(C-piperidino-methylmercapto-methylen)- methylsulfonamid (70 f)	151
N-(C-o-toluidino-methylmercapto-methylen)- methyl- sulfonamid (70 g)	151
N-(C-methylanilino-methylmercapto-methylen)- methyl-sulfonamid (70 h)	152
N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)- benzolsulfonamid (75 a)	153
N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)- p-toluolsulfonamid (75 b)	153
N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)- methylsulfonamid (75 c)	154
N-Benzolsulfonyl-triphenylphosphin-imin (83 a)	154
N-p-Toluolsulfonyl-triphenylphosphin-imin (83 b)	155
N-Benzolsulfonyl-triphenylphosphin-imin aus Benzolsulfonyl-azid und Triphenylphosphin	156
N-p-Toluolsulfonyl-triphenylphosphin-imin aus p-Toluolsulfonylazid und Triphenylphosphin	156
Tetra-(1-aziridiny1)-2.3-diaza-butadien (90 a)	157
Tetra-(1-piperidiny1)-2.3-diaza-butadien (90 b)	158

Theoretischer Teil

N-Dichlormethylen-amine bzw. Isocyaniddichloride (1) sind als Abkömmlinge der Kohlensäure verwandt mit Isocyanaten (2), Senfölen (3) und Carbodiimiden (4).



Andererseits zeigen sie auch enge Beziehungen zu Phosgen (5) und Thiophosgen (6).



Bis vor wenigen Jahren waren nur zwei Verfahren zur Herstellung von N-Dichlormethylen-aminen bekannt: Isocyaniddichloride wurden von Nef¹⁾ durch Anlagerung von Chlor an Isonitrile, von Sell und Zierold²⁾ sowie Dyson und Harrington³⁾ durch Chlorierung aromatischer Senföle unter Abspaltung von Schwefeldichlorid hergestellt. Bly und Mitarb.⁴⁾ beschrieben Versuche zur Darstellung von N-Dichlormethylen-anilin (Phenylisocyaniddichlorid) aus Formanilid, Chlor und Schwefeldichlorid unter Zusatz

1) J.U.Nef, Liebigs Ann.Chem. 270, 267 (1892);
280, 291 (1894)

2) E.Sell u. G.Zierold, Ber.dtsch.chem.Ges. 7, 1228 (1874)

3) G.M.Dyson u. Th.Harrington, J.chem.Soc. (London)
1940, 191; 1942, 150, 374

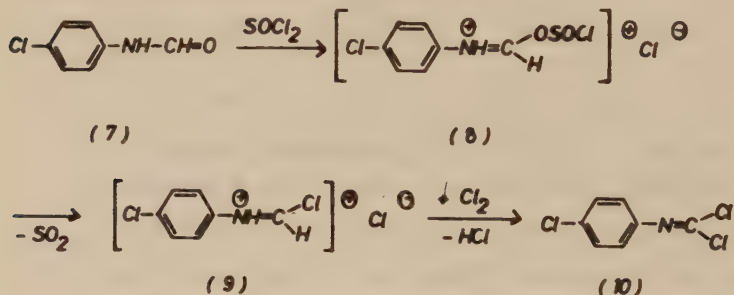
4) R.S.Bly, G.A.Perkins u. W.L.Lewis, J.Amer.chem.Soc.
44, 2896 (1922)

von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid. Die Autoren beobachteten lediglich eine Kernchlorierung zum 2.4-Dichlorformanilid.

Die Chlorierung von Formanilid in Chloroform in Gegenwart von Thionylchlorid hingegen führte zu einem Gemisch aus Phenyl-, 4-Chlorphenyl- und 2.4-Dichlorphenylisocyanid-dichlorid.

E.Kühle⁵⁾ griff diese Angaben auf und setzte Formanilide mit Thionylchlorid und Chlor um und konnte eine große Anzahl von N-Dichlormethylen-aminen isolieren.

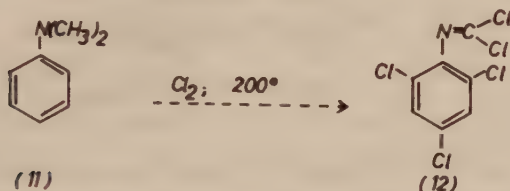
Kühle nahm folgenden Reaktionsverlauf an:



Aus N-(4-Chlorphenyl)-formamid (7) bildete sich mit Thionylchlorid ein Komplex (8), der unter Abspaltung von SO_2 in das Amidchlorid (9) überging; elementares Chlor bzw. Sulfurylchlorid vermochten (9) unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in 4-Chlorphenylisocyanid-dichlorid (10) zu verwandeln.

5) E.Kühle, Angew.Chem. 74, 861 (1962)

Holtschmidt⁶⁾ erhielt bei der Hochtemperaturchlorierung von tertiären Aminen ebenfalls N-Dichlormethylen-amine; beispielsweise aus Dimethylanilin (11) in hoher Ausbeute das 2.4.6-Trichlorphenyl-isocyaniddichlorid (12):



Die Chlorierung von tertiären Aminen war bisher stets bei etwa -50° bis -60° durchgeführt worden; sie verlief nach Böhme und Mitarb.⁷⁾ als ionische Reaktion und wurde durch elektrophilen Angriff am Stickstoff eingeleitet. Holtschmidt hingegen wählte Temperaturen, bei denen eine radikalische Halogenierung angenommen werden mußte.

2.1. Darstellung von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden

Johnson und Mitarb.⁸⁾⁹⁾ hatten - in Analogie zu anderen Autoren²⁾ - die Chlorierung von Benzoylisothiocyanat in Chloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff beschrieben, bei der sie N-Dichlormethylen-benzamid (N-Benzoyl-isocyaniddichlorid) (13a) erhielten.

6) H.Holtschmidt, Angew.Chem. 74, 848 (1962)

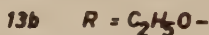
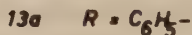
7) H.Böhme, E.Mundlos u. O.E.Herboth, Chem.Ber. 90, 2003 (1957)

8) T.B.Johnson u. G.A.Menge, Amer.chem.J. 32, 358 (1904)

9) T.B.Johnson u. L.H.Chernoff, J.Amer.chem.Soc. 34, 164 (1912)



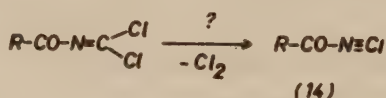
(13)



Douglass und Johnson¹⁰⁾ konnten 13a durch Chlorierung von N-Benzoyl-dithiocarbaminsäure-äthylester neben Äthylsulfochlorid zugänglich machen.

Die Verbindung 13a war bis zur Aufnahme unserer Untersuchungen meines Wissens der einzige Vertreter dieser Substanzklasse.

In der Absicht, N-Acylisonitrile (14) durch Enthalogenie- rung von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden zu syntheti- sieren, versuchte ich, eine Anzahl von N-Dichlormethylen- alkyl- bzw. aryl-carbonsäureamiden darzustellen.



Es lag nahe, die N-Acylisothiocyanate nach der Methode von Johnson und Mitarb.⁸⁾⁹⁾ selbst zu chlorieren, da es einen Umweg bedeutet hätte, N-Acyldithiocarbaminsäure- ester zunächst aus N-Acylisothiocyanaten und Mercaptanen herzustellen und diese dann zu chlorieren.

10) J.B.Douglass u. T.B.Johnson, J.Amer.chem.Soc. 60, 1486 (1938)

Auf diese Weise wurde Benzoylisothiocyanat in Schwefelkohlenstoff¹¹⁾¹²⁾ mit Chlor in 13a übergeführt; hierbei färbte sich das Reaktionsgemisch infolge entstandener Schwefelchloride tiefrot. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand destilliert.

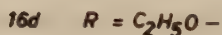
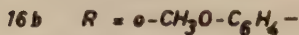
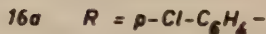
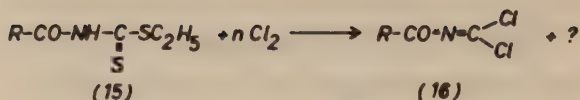
Leitete man hingegen in eine Lösung von Äthoxycarbonylisothiocyanat in Tetrachlorkohlenstoff unter Erwärmen und Rühren Chlor ein, dann konnte Äthoxycarbonylisocyanidchlorid (13b) nur in einer Ausbeute von 15 % erhalten werden.

Die Darstellung von N-Dichlormethylen-p-toluyamid (13c) aus dem entsprechenden Isothiocyanat und Chlor bereitete Schwierigkeiten. Erst die Bestrahlung der Reaktionslösung mit einer UV-Labortauchlampe unter gleichzeitigem Einleiten von Chlor lieferte 13c.

Die Verwendung einer UV-Lampe führte jedoch nicht in allen Fällen zum Erfolg, so daß das von mir abgeänderte Verfahren nach Douglass und Johnson¹⁰⁾, nämlich die Chlorierung von N-Acyldithiocarbaminsäureestern, heranzuziehen war.

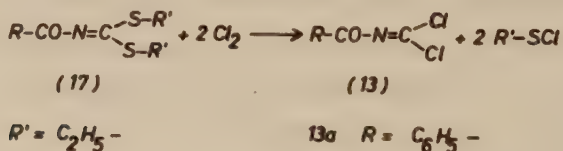
11) R.Neidlein u. W.Haussmann, Südwestdeutsche Chemie-
dozententagung Mainz, 27.-30. April 1965
Angew.Chem. 77, 733 (1965); Angew.Chem.internat.Edit.
4, 708 (1965)

12) R.Neidlein u. W.Haussmann, Chem.Ber. 99, 239 (1966)



Die N-Acyldithiocarbaminsäureester (15) wurden zu diesem Zweck in Methylenchlorid gelöst und mehrere Stunden Chlor eingeleitet, anschließend das Lösungsmittel entfernt und der ölige Rückstand (16) destilliert.

Eine weitere Synthese von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden bestand in der Chlorolyse von N-(Bis-alkylmercaptomethylen)-carbonsäureamiden (17).



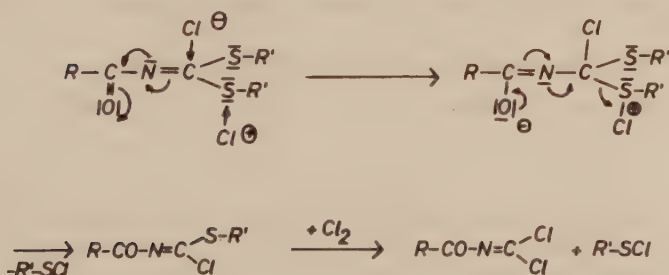
Nach Kreutzkamp¹³⁾ waren die Verbindungen 17 in einfacher Weise aus Säureamiden, Schwefelkohlenstoff, Alkalilaugen sowie Alkylierungsmitteln zu erhalten.

13) N.Kreutzkamp, Naturwissenschaften 55, 474 (1963)

Wheeler und Johnson¹⁴⁾ stellten 17 durch Alkylierung von N-Acyl-dithiocarbaminsäureestern mit Alkylhalogeniden in Gegenwart von Alkalilaugen oder Alkoholaten her.

Zu einer Lösung von N-(Bis-äthylmercaptomethylen)-carbon-säureamid (17) in Tetrachlorkohlenstoff wurde 1/2 Stunde Chlor eingeleitet. Nach dem üblichen Aufarbeiten erhielt man N-Dichlormethylen-benzamid in reiner Form.

Der Reaktionsmechanismus zur Bildung des N-Dichlor-methylen-benzamids sollte folgendermaßen abgelaufen sein: Nach elektrophilem Angriff eines Chlorkations am freien Elektronenpaar des Schwefels sowie nucleophiler Addition des Chloranions am Methylenkohlenstoffatom unter gleichzeitiger Ablösung der Äthylmercaptogruppierung entstand möglicherweise N-(C-Chlor-äthylmercapto-methylen)-benzamid als Zwischenstufe. Mit weiterem Chlor bildete sich in analoger Weise N-Dichlormethylen-benzamid.



14) H.L.Wheeler u. T.B.Johnson, Amer.chem.J. 26, 185 (1901)

Die Nebenprodukte bei der Chlorierung des N-(Bis-äthylmercaptomethylen)-benzamids (17) und der N-Acyl-dithiocarbaminsäureester (15) sind nicht untersucht worden. Es wurde die Bildung von Äthylschwefelchlorid angenommen.

Wie verschiedene Autoren berichteten¹⁵⁾¹⁶⁾, war Äthylschwefelchlorid nur bei -15° bis -20° längere Zeit haltbar. Bei Einwirkung von überschüssigem Chlor entstand Äthylschwefeltrichlorid, das sich bei Raumtemperatur zersetzte unter Bildung verschiedener Chlorierungsprodukte, insbesondere 1-Chloräthylschwefelchlorid und Diäthyldisulfid.

Die N-Dichlormethylen-carbonsäureamide zeigten in ihren IR-Spektren die für die N=C-Gruppierung charakteristischen Absorptionsbanden, nämlich zwischen 6.08μ (1645 cm^{-1}) und 6.13μ (1631 cm^{-1}) sowie 10.95μ (913 cm^{-1}) bis 11.19μ (894 cm^{-1}). Daneben war die Carbonylbande bei 5.72μ bis 5.80μ ($1748 - 1724 \text{ cm}^{-1}$) aufgetreten.

Isothiocyanate absorbieren demgegenüber bei 4.55μ - 4.81μ ($2200 - 2080 \text{ cm}^{-1}$)¹⁷⁾.

15) J.B.Douglass, K.R.Brower u. F.T.Martin, J.Amer.chem.Soc. 74, 5770 (1952)

16) H.Brintzinger u. M.Langheck, Chem.Ber. 86, 557 (1953)

17) C.N.R.Rao, "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy" Academic Press, New York und London 1963, S. 269 u. 271

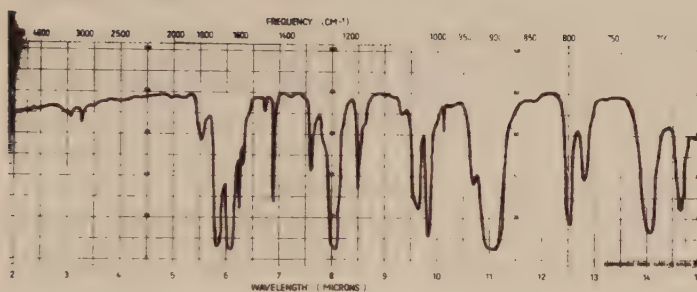


Abb. 1

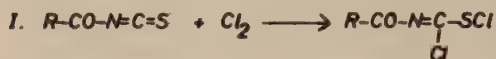
IR-Spektrum von N-Dichlormethylen-benzamid (13a)
(Film, cm^{-1})

Tabelle 1 IR-Absorptionsbanden von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden (Film, cm^{-1})

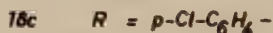
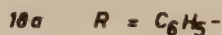
	R	$\nu_{\text{N=C}}$	$\nu_{\text{C=O}}$
13a	C_6H_5-	1639; 904	1724
13b	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$	1634; 894	1742
13c	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$	1639; 909	1739
16a	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	1631; 908	1748
16b	$o\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$	1645; 904	1739
16c	$m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$	1642; 913	1724

2.2. Synthese der N-(C-Chlor-S-chlor-mercaptopmethylen)- carbonsäureamide

Die Reaktion bei der Umsetzung der N-Acylisothiocyanate mit Chlor lief in zwei Stufen ab:



(18)



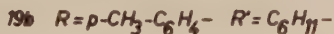
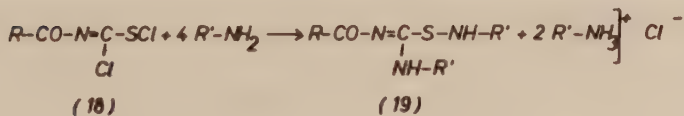
Es lagerte sich zunächst ein Molekül Chlor an die C=S-Doppelbindung der N-Acylisothiocyanate unter Bildung von N-(C-Chlor-S-chlormercaptopmethylen)-carbonsäureamiden (18); in der zweiten Stufe wurde durch Chlor die C-S-Bindung unter Freisetzung von Schwefeldichlorid gespalten. Diesen Weg darf man als gesichert ansehen, nachdem es mir gelungen war, einige Vertreter der N-(C-Chlor-S-chlor-mercaptopmethylen)-carbonsäureamide (18) zu isolieren. Darüberhinaus konnte das zuvor erhaltene 18a mit Chlor zu N-Dichlormethylen-benzamid (13a) gespalten und Schwefeldichlorid als Nebenprodukt abdestilliert werden.

Zur Herstellung der N-(C-Chlor-S-chlor-mercaptomethylen)-carbonsäureamide (18a - 18c) wurden die in Tetrachlor-kohlenstoff gelösten N-Acylisothiocyanate mit der äqui-molaren Menge Chlor versetzt. Nach mehrwöchigem Stehen schieden sich Kristalle ab, die sich im Kühlschrank rasch vermehrten.

Die gewonnenen rohen N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-carbonsäureamide waren sehr feuchtigkeitsempfindlich und zersetzten sich unter Bildung gelber, schmieriger Produkte. Die aus wenig Petroläther umkristallisierten Reaktionsprodukte konnten unter Ausschluß von Luft-feuchtigkeit mehrere Monate unzersetzt aufbewahrt werden.

2.3. Umsetzung von N-(C-Chlor-S-chlor-mercaptomethylen)-carbonsäureamiden mit nucleophilen Verbindungen

Die beiden Chloratome waren sehr reaktiv und konnten beispielsweise leicht durch Aminogruppen ersetzt werden. Es entstanden mit primären Aminen am Schwefel amino-substituierte N,S-Acetale der Acylisocyanate (19):



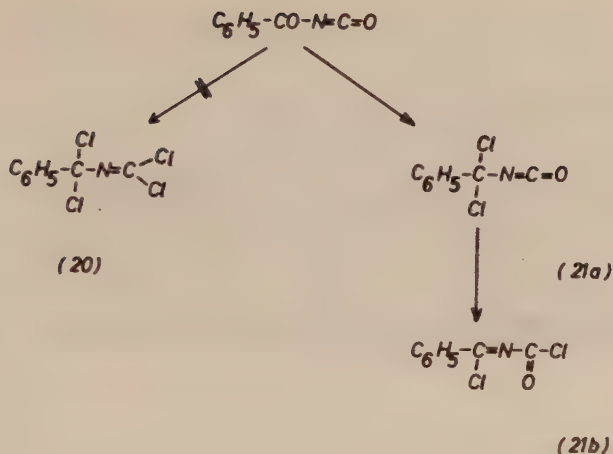
2.4. Reaktionsverhalten von N-Acylisocyanaten und
N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden gegenüber
anorganischen Säurechloriden

Kühle und Wegler¹⁸⁾ zeigten, daß aus Isocyanaten mit Phosphorpentachlorid N-Dichlormethylenamine zugänglich waren. Beispielsweise erhielten sie aus Methylisocyanat in einem $\text{POCl}_3/\text{PCl}_5$ -Gemisch in hoher Ausbeute N-Dichlormethylen-methylamin.

Im Rahmen dieser Arbeit war es von Interesse, das Verhalten von N-Acylisocyanaten gegenüber anorganischen Säurechloriden zu untersuchen, da möglicherweise aus N-Acylisocyanaten und PCl_5 in α -Stellung chlorierte N-Dichlormethylen-carbonsäureamide zugänglich sein sollten.

Ließ man Phosphorpentachlorid auf Benzoylisocyanat einwirken, so war N-Dichlormethylen- α,α -dichlorbenzamid (20) nicht entstanden, sondern nach Entfernen des Lösungsmittels eine farblose Flüssigkeit, deren Elementaranalyse auf eine Verbindung mit der Bruttoformel $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ hindeutete.

18) Farbenfabriken Bayer AG. (Erf. E.Kühle u. R.Wegler)
D.A.S. 1.126.371 v. 29.3.1962
C.A. 57, 11.102i(1962)



Es lag die Vermutung nahe, daß nur der Carbonylsauerstoff der Acylgruppe durch zwei Chloratome ersetzt worden war und deshalb zunächst zwei Strukturen (21a) und (21b) zu diskutieren waren.

Das IR-Spektrum von (21b) ließ auf die Anwesenheit eines α -Phenyl- α -chloralkyliden-carbaminsäurechlorids schließen. Die für die Isocyanatgruppe typische Absorptionsbande im Bereich von 4.42μ bis 4.40μ ($2260 - 2270 \text{ cm}^{-1}$) war nicht vorhanden. Es traten zwei neue Banden auf: eine bei 6.12μ (1634 cm^{-1}), die der N=C-Gruppierung zuzuordnen war und eine zweite bei 5.65μ (1770 cm^{-1}), die auf die Anwesenheit einer Chlorcarbonylgruppe hinwies.

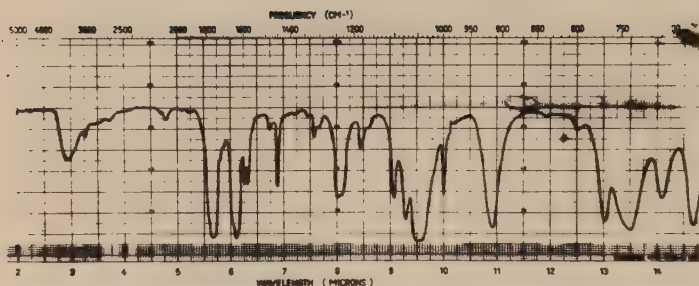
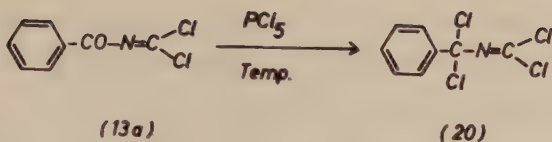


Abb. 2

IR-Spektrum von α -Phenyl- α -chloralkyliden-carbaminsäurechlorid (21b) (Film, cm^{-1})

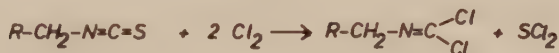
Holtschmidt¹⁹⁾ hatte durch Chlorieren von Benzylisocyanat α -Phenyl- α -chloralkyliden-carbaminsäurechlorid gewonnen. In Nacharbeitung dieser Vorschrift erhielt ich eine Substanz, deren IR-Spektrum völlig identisch mit dem von mir isolierten α -Phenyl- α -chloralkyliden-carbaminsäurechlorid (21b) war. Erhitzte man jedoch N-Dichlormethylenbenzamid (13a) in Chlorbenzol mit der doppelt äquimolaren Menge an PCl_5 24 Stunden zum Sieden, so konnte nach dem Aufarbeiten N-Dichlormethylen- α,α -dichlorbenzamid (20) als kristalline Substanz isoliert werden. Vorangegangene Versuche zur Gewinnung von 20 in wasserfreiem Benzol und Toluol als Lösungsmittel hatten nicht zum gewünschten Ergebnis geführt.

19) H. Holtschmidt, Angew. Chem. 74, 848 (1962)



Die für die N-Dichlormethylen-carbonsäureamide charakteristischen C=N-Absorptionsbanden in den IR-Spektren bei $6.08 \mu - 6.13 \mu$ ($1645 - 1631 \text{ cm}^{-1}$) sowie $10.95 \mu - 11.19 \mu$ ($913 - 894 \text{ cm}^{-1}$) waren geringfügig verschoben und erschienen bei 6.18μ (1618 cm^{-1}) und 10.94μ (914 cm^{-1}).

In einer Patentschrift beschrieben Degener und Mitarb.²⁰⁾, daß N-Dichlormethylen- α,α -dichlorcarbonsäureamide auch durch Chlorierung der entsprechenden Senföle zu erhalten waren. Hierbei wurden als Zwischenprodukte N-Dichlormethylen-amine nachgewiesen. Bei höheren Temperaturen und unter UV-Bestrahlung erfolgte vorzugsweise Substitution der Methylengruppe durch Chlor:

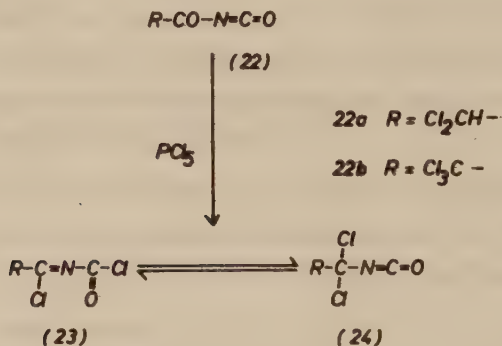


Die von Degener und Holtschmidt synthetisierten Verbindungen stellten infolge ihres hohen Chlorgehaltes wirksame Insektizide dar. So wurde beispielsweise in

20) Farbenfabriken Bayer AG. (Erf. E. Degener, H. Holtschmidt u. H. G. Schmelzer) D.A.S. 1.163.803 v. 27.2.1964 C.A. 60, 14 432 c (1964)

Spritzversuchen festgestellt, daß mit N-Dichlormethylen- α,α -dichlorbenzamid (20) in Konzentrationen von 0.1 % eine vollständige Abtötung von Drosophila erfolgte.

Ein anderes Reaktionsverhalten gegenüber PCl_5 zeigten jedoch aliphatische N-Acylisocyanate (22). Wie aus ihren IR-Spektren zu ersehen war, lagen Gemische vor, bestehend aus N- α -Chloralkyliden-carbaminsäurechloriden (23) und α,α -Dichloralkylisocyanaten (24).



In diesen IR-Spektren waren einerseits die Absorptionsbande der Isocyanatgruppierung bei 4.42μ (2262 cm^{-1}) vorhanden, andererseits auch jene Banden, die auf die Anwesenheit der $\text{N}=\text{C}-\text{Cl}$ - ($5.96 \mu = 1678 \text{ cm}^{-1}$) sowie der Chlorcarbonylgruppen ($5.62 \mu - 5.67 \mu = 1779-1764 \text{ cm}^{-1}$) hindeuteten.

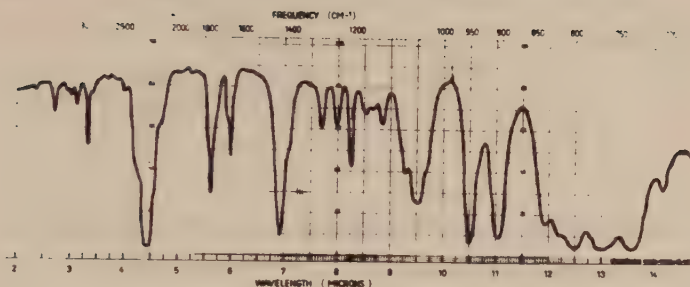


Abb. 3

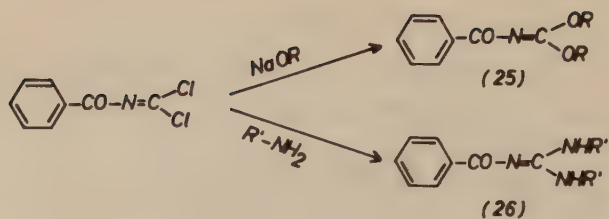
IR-Spektrum von N-(1,2,2-Trichloräthyliden)-
carbaminsäurechlorid (23a) (Film, cm^{-1})

Die Gemische konnten destillativ nicht getrennt werden, da infolge eines Gleichgewichtes die beiden Formen erneut nachgebildet wurden.

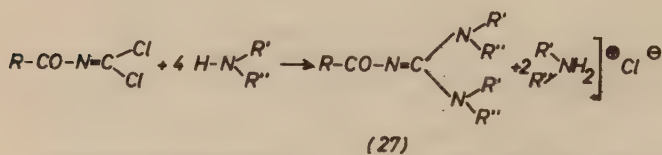
2.5. Umsetzungen von N-Dichlormethylen-carbonsäure- amiden mit nucleophilen Reaktionspartnern

Die beiden Chloratome in den N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden waren sehr reaktiv und ließen sich mit den verschiedensten Reaktionspartnern umsetzen.

Johnson und Chernoff⁹⁾ stellten aus N-Dichlormethylenbenzamid und Natriumalkoholaten einige O,O-Acetale der N-Acylisocyanate dar (25) und mit Aminen gelangten sie zu substituierten N-Acylguanidinen (26):



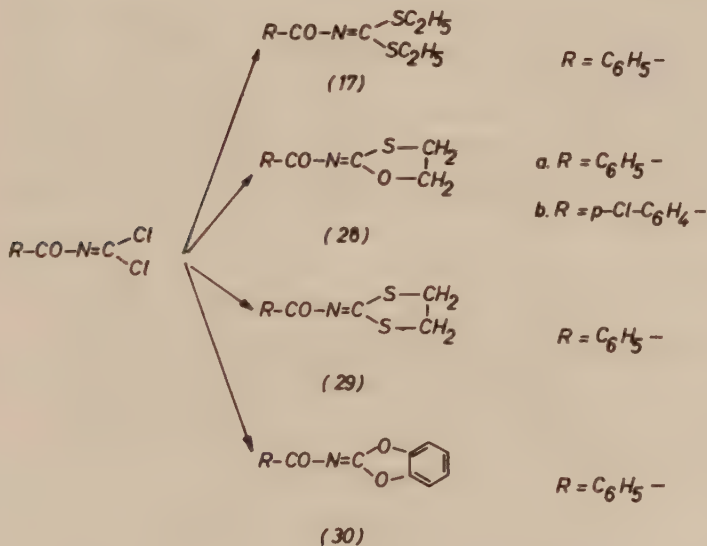
Die N-Dichlormethylen-carbonsäureamide wurden mit primären Aminen in N-Diaminomethylen-carbonsäureamide (N-Acylguanidine) (27) übergeführt:



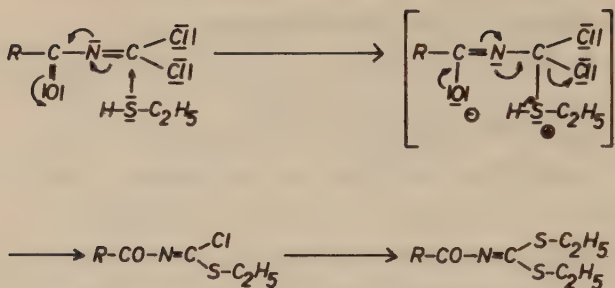
	R	$\text{R}'-\text{N} \begin{array}{c} \text{R}' \\ \text{R}'' \end{array}$
27 a	C_6H_5-	$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}-$
b	C_6H_5-	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}-$
c	C_6H_5-	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-$
d	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$
e	$m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$	$o\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$
f	$o\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4-$	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$
g	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{NH}-$
h	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-\text{NH}-$
i	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\text{NH}-$

Nach Entfernung der Alkyl- bzw. Arylammoniumchloride und des Lösungsmittels blieben Öle zurück, die im Kühlschrank kristallisierten.

Versetzte man N-Dichlormethylen-carbonsäureamide mit Alkoholen, Mercaptanen oder Phenolen in Gegenwart von Natriumhydroxid oder Pyridin, so wurden ölige oder kristalline Substanzen isoliert, die S,S-, (17) (29), S,O-, (28) und O,O-Acetale (30) von N-Acylisocyanaten waren.



Da die Reaktionspartner, mit denen N-Dichlormethylen-carbonsäureamide zu Acetalen reagierten, über freie Elektronenpaare verfügten, dürfte zunächst ein nucleophiler Angriff am Methylenkohlenstoffatom erfolgt sein. Das Proton wurde durch die vorhandene Base abgelöst und ein Chloridanion eliminiert.



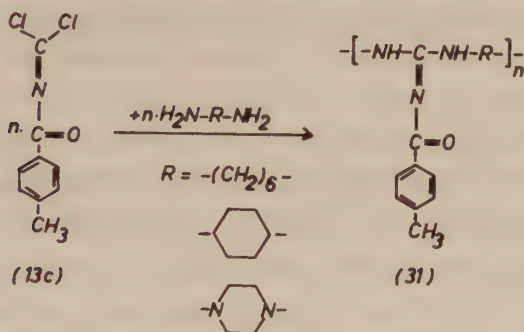
2.6. Polymerisation von N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden

Eine interessante Eigenschaft konnte bei den N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden festgestellt werden: sie ließen sich mit Diaminen zu Poly-N-carbonyl-guanidinen (31)²¹⁾ polymerisieren.

In Zusammenarbeit mit einer Arbeitsgruppe um H.Ringsdorf wurde beispielsweise N-Dichlormethylen-p-toluyramid (13c) in 0,10-molarer Lösung in Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 15-20 Sekunden zur äquimolaren Lösung der Diamine in Wasser gegeben. Als Säureacceptoren wurden wäßrige Lösungen von Natriumhydroxid oder Triäthylamin eingesetzt.

21) W.Haussmann, R.Neidlein und H.Ringsdorf, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 212, 32 (1966)

Beim Zusammengeben der beiden Lösungen trat eine geringe Temperaturerhöhung auf. Nach dem Aufarbeiten lagen die Ausbeuten an 31 zwischen 70 und 80 %.



Die Molekulargewichte der entstandenen Polymeren waren stark abhängig sowohl von der Art des organischen Lösungsmittels als auch vom eingesetzten Säureacceptor.

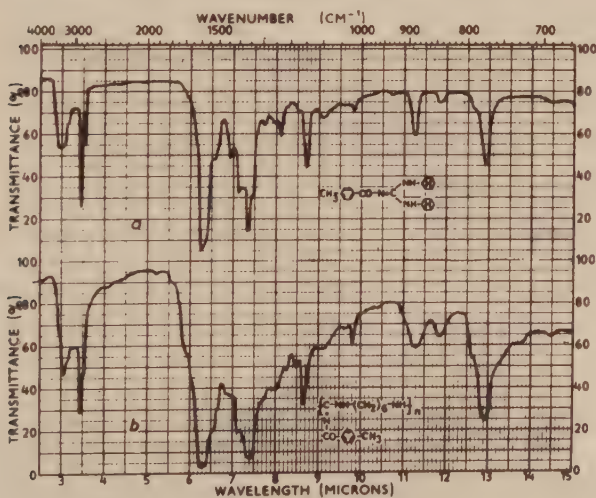


Abb.4a IR-Spektrum von N-Toluyll-N,N-dicyclohexyl-guanidin
4b IR-Spektrum von Poly-N-toluyll-hexyliden-guanidin
(jewells KBr-Preßling, cm^{-1})

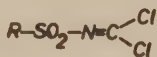
Nach Abschluß meiner Untersuchungen über die N-Dichlor-methylen-carbonsäureamide wurden von anderen Arbeitskreisen Darstellung und Isolierung aliphatischer sowie aromatischer N-Dichlormethylen-carbonsäureamide beschrieben.

Anders und Kühle²²⁾ berichteten in einer Patentschrift über aliphatische Isothiocyanate, die mit Chlor und Titan-tetrachlorid als Katalysator bei Raumtemperatur in die N-Acylisocyanid-dichloride übergeführt wurden.

Außerdem haben russische Autoren²³⁾ ihre Erfahrungen bei der Chlorierung von N-Acylisothiocyanaten sowie über einige Umsetzungen der Reaktionsprodukte mitgeteilt.

2.7. Darstellung der N-Dichlormethylen-sulfonamide

Nach der Darstellung der N-Dichlormethylen-carbonsäureamide lag es nahe, N-Dichlormethylen-sulfonamide (32) zu synthetisieren und ihr Reaktionsverhalten sowie die Verwendungsmöglichkeiten zu arzneimittelsynthetischen Studien zu untersuchen.

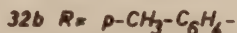
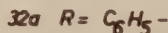
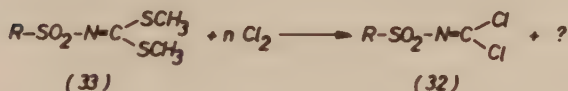


(32)

22) Farbenfabriken Bayer AG. (Erf. B.Anders und E.Kühle)
D.A.S. 1.178.422 v. 24.9.1964
C.A. 61, 14 539 d (1964)

23) Zh.M.Ivanaova, G.J.Derkach und N.A.Kirsanova,
J.allg.Chem. (russ.) 34, 3516 (1964)

Als Ausgangsstoffe zur Gewinnung dieser Substanzklasse dienten N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide (33), die erstmals von Gompper und Mitarb.²⁴⁾ dargestellt wurden. Diese konnten aus den entsprechenden Sulfonamiden mit Schwefelkohlenstoff, Natronlauge sowie Alkylierungsmitteln, beispielsweise Dimethylsulfat, erhalten werden. Die in CS₂ oder CCl₄ gelösten N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide (33) wurden in der Wärme mit Chlor zu N-Dichlormethylen-sulfonamiden (32) gespalten⁺). Nach dem Aufarbeiten blieben diese als kristalline Substanzen oder farblose Öle zurück, die unzersetzt destilliert werden konnten; unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit waren sie monatelang haltbar²⁵⁾.



Anders und Kühle²⁶⁾ hatten durch Spaltung der Dikaliumsalze verschiedener N-Sulfonylimino-dithiokohlensäuren (34)

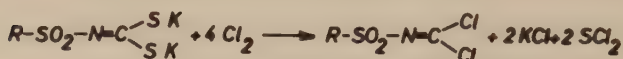
24) R.Gompper und W.Hägele, Angew.Chem. 74, 753 (1962)

25) R.Neidlein, W.Haussmann, Tetrahedron Letters (London) 1965, 1753

26) B.Anders und E.Kühle, Angew.Chem. 77, 430 (1965)
Angew.Chem.internat.Edit. 4, 430 (1965)

+) Die entstandenen Nebenprodukte sind nicht untersucht worden. Möglicherweise bildeten sich Methylschwefelchlorid und höherchlorierte Produkte wie Chlormethylschwefelchlorid. siehe auch: H.Brintzinger, K.Pfannstiel, H.Koddebusch u. K.E.Kling, Chem.Ber. 83, 87 (1950)

mit Chlor ebenfalls N-Dichlormethylen-sulfonamide (32) erhalten.



(34)

(32)

Die N-Dichlormethylen-sulfonamide (32) hatten in ihren IR-Spektren charakteristische Absorptionsbanden. Zwei intensive Banden traten auf im Bereich von 7.55 μ bis 7.38 μ (1325 - 1355 cm^{-1}) und von 8.68 μ bis 8.53 μ (1152 - 1172 cm^{-1}), die der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung der Sulfonylgruppe zuzuordnen waren²⁷⁾. Die im Bereich von 6.25 μ bis 6.23 μ (1600 - 1605 cm^{-1}) und 11.00 μ bis 10.90 μ (909 - 917 cm^{-1}) erschienenen Banden waren der C=N-Gruppierung zuzuschreiben.

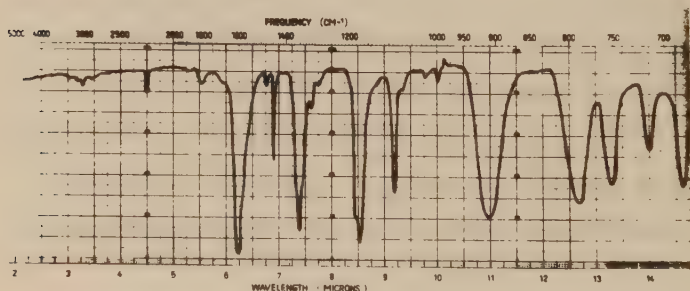


Abb. 5

IR-Spektrum von N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid (32 a)
(Film, cm^{-1})

27) D.Barnard, J.M.Fabian, H.P.Koch, J.chem.Soc.
(London) 1949, 2442

In Tabelle 2 sind die charakteristischen Absorptionsbanden der N-Dichlormethylen-sulfonamide zusammengestellt²⁸⁾.

Tab. 2 IR-Banden (cm^{-1}) von N-Dichlormethylen-sulfonamiden

	R	$\nu_{\text{N=C}}$	ν_{SO_2}
32 a	C_6H_5-	1605, 909	1355, 1172 (Film)
32 b	$\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	1600, 917	1342, 1163 (KBr)
32 c	CH_3-	1600, 917	1325, 1152 (Film)

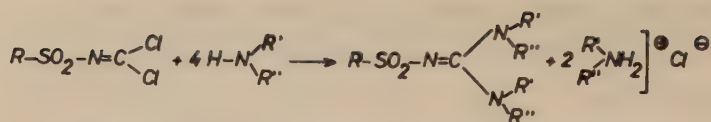
2.8. Umsetzungen von N-Dichlormethylen-sulfonamiden mit nucleophilen Reagenzien

Es war anzunehmen, daß die N-Dichlormethylen-sulfonamide infolge der Sulfonylgruppe wesentlich reaktiver waren als einfache N-Dichlormethylenamine²⁹⁾.

Mit primären und sekundären Aminen setzten sich N-Dichlormethylen-sulfonamide zu substituierten N-Diaminomethylen-sulfonamiden (N-Sulfonylguanidine) (35) unter Bildung entsprechender Alkyl-oder Aryl-ammoniumchloride um:

28) R.Neidlein, W.Haussmann u. E.Heukelbach, Chem.Ber. 99, 1252 (1966)

29) E.Kühle, Angew.Chem. 74, 861 (1962); Angew.Chem.internat.Edit. 1, 647 (1962)



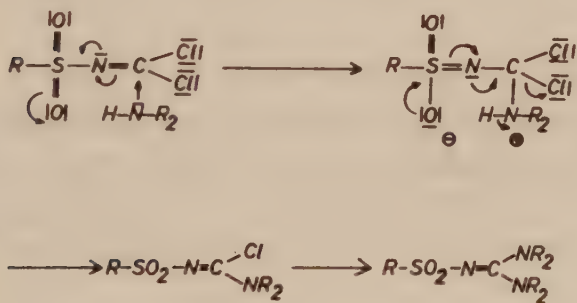
(32)

(35)

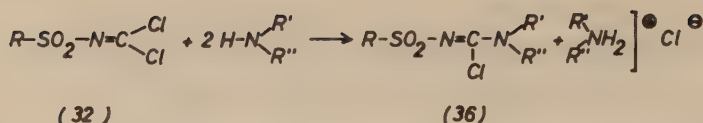
	R	$-N\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$
35 a	C ₆ H ₅ -	H ₂ N-
b	C ₆ H ₅ -	(C ₂ H ₅) ₂ N-
c	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -NH-
d	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -NH-
e	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -CH ₂ -NH-
f	C ₆ H ₅ -	o-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-
g	C ₆ H ₅ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-
h	C ₆ H ₅ -	C ₅ H ₁₀ N-
i	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₁₁ -NH-
k	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -NH-
l	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-
m	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₁₁ -NH-
n	CH ₃ -	C ₆ H ₅ -CH ₂ -NH-
o	CH ₃ -	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH-
p	CH ₃ -	C ₆ H ₁₁ -NH-
q	CH ₃ -	C ₅ H ₁₀ N-

Als einfachstes Verfahren erwies sich die Zugabe von 4 Mol des entsprechendenamins zu 1 Mol des N-Dichlormethylen-sulfonamids. Nach Entfernung des Alkyl- oder Aryl-ammoniumchlorids sowie des Lösungsmittels blieben die N-Sulfonyl-guanidine (35) als leicht kristallisierende Öle zurück.

Der Reaktionsmechanismus dürfte folgender sein: Die Aminkomponente griff das Methylenkohlenstoffatom nucleophil an unter Ausbildung eines quartären Ammoniumsalzes. Der Überschuß an Amin bewirkte die Ablösung des Protons am quartären Stickstoffatom, worauf die Eliminierung eines Chloridanions folgte.



Wurden N-Dichlormethylen-sulfonamide (32) mit 2 Mol eines sekundären aromatischenamins umgesetzt, so entstanden überraschenderweise N-Sulfonyl-C-chlorformamidine (36):



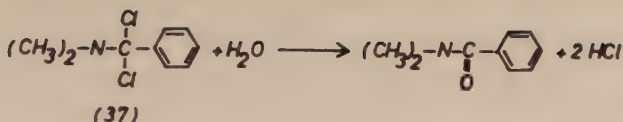
	R	R'	R''
36 a	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	C ₆ H ₅
b	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅
d	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	CH ₃	C ₆ H ₅
e	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	C ₆ H ₅
f	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅
g	CH ₃ -	CH ₃ -	C ₆ H ₅

Dasselbe Reaktionsprodukt, nämlich 36, wurde erhalten, wenn N-Dichlormethylen-sulfonamide mit einem Überschuß an sekundärem aromatischen Amin längere Zeit unter Rückfluß erhitzt worden waren. Die Reaktion blieb stets auf der Stufe der sehr beständigen N-Sulfonyl-C-chlorformamidine stehen³⁰⁾.

Einfache Amidchloride (37) sind sehr reaktive und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen. Die Reaktion mit Wasser, die schon sehr früh von Hallmann³¹⁾ beschrieben worden war, führte zu Carbonsäureamiden:

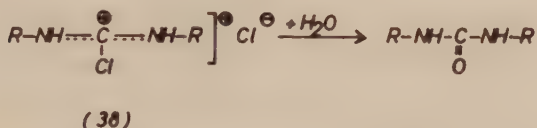
30) R. Neidlein u. W. Haussmann, Tetrahedron Letters (London) 1966, 2217

31) F. Hallmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 9, 846 (1876)

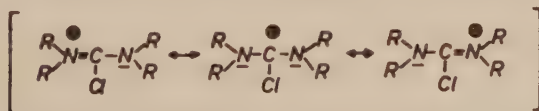


Die große Reaktivität der Amidchloride findet bekanntlich Anwendung bei der Aldehydsynthese nach Vilsmeier-Haack³²⁾³³⁾.

Chlorformamidiniumchloride (38) hingegen waren weniger reaktiv; sie setzten sich mit Wasser wesentlich langsamer zu entsprechenden Harnstoffen um:



Eilingsfeld und Mitarb.³⁴⁾ führten die verminderte Reaktivität auf erhöhte Resonanzmöglichkeiten und damit auf eine geringere Elektrophilie des Amidiniumkohlenstoffatoms zurück.



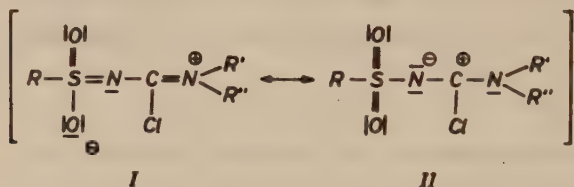
32) Houben-Weyl, Meth.d.org.Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4.Aufl. 1954, Bd. VII/1, S.30

33) H.H.Bosshard u. H.Zollinger, Helv.chim.Acta 42, 1659 (1959)

34) H.Eilingsfeld, G.Neubauer, M.Seefelder, H.Weidinger, Chem.Ber. 97, 1232 (1964)

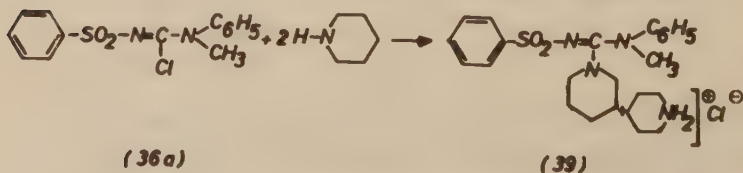
Die vorhin beschriebenen N-Sulfonyl-C-chlorformamidine (36) waren so beständig, daß sie sich aus siedendem Äthanol ohne Zersetzung umkristallisieren ließen.

Von den N-Sulfonyl-C-chlorformamidinen lassen sich mehrere mesomere Grenzformeln formulieren:

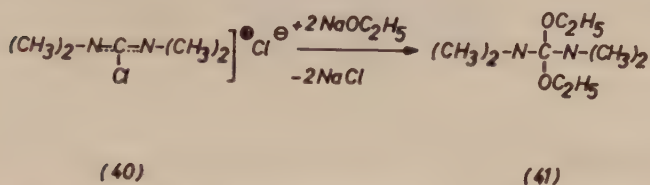


Es ist anzunehmen, daß durch die anwesende Sulfonylgruppe, die einen starken Elektronenzug ausübt, die Struktur I begünstigt wird. Die unmittelbare Folge ist eine stark verringerte Elektrophilie des Amidinkohlenstoffatoms, wodurch die Substitution durch nucleophile Reaktanten erheblich erschwert ist.

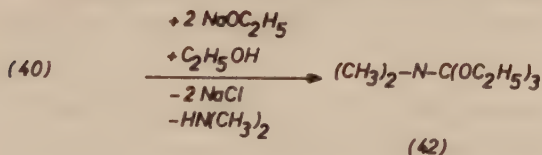
Der Ersatz des Chloratoms gelang mit stark basischen Verbindungen: Setzte man nämlich N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N''-phenyl-formamidin (36a) mit Piperidin in der Siedehitze um, so wurde N-Benzolsulfonyl-C-(N'-pentacyclomethylen)-N''-methyl-N''-phenyl-formamidin (39) gewonnen:



Eilingsfeld und Mitarb.³⁴⁾ erhielten mit den reaktiveren Tetramethyl-chlorformamidinium-chloriden (40) und alkohol-freiem Natriumäthylat Tetramethylharnstoff-0,0-acetale (41):



In Gegenwart von überschüssigem Alkohol jedoch gelangten die Autoren unter Eliminierung eines Dimethylamino-restes zu einem Orthocarbaminsäureester der Struktur (42):



Es war nicht möglich, in analoger Weise das Chloratom in N-Sulfonyl-C-chlorformamidinen (36) unter Bildung von N-Sulfonyl-C-alkoxy-formamidinen zu substituieren.

Eilingsfeld und Mitarb.³⁴⁾ hatten die IR-Spektren einiger Chlorformamidiniumchloride aufgenommen und eine charakteristische Absorptionsbande bei 6.0 μ (1667 cm^{-1}) festgestellt, die auf die C=N-Gruppierung zurückzuführen war; Bosshard und Zollinger³³⁾ fanden ebenfalls Absorptionen im Bereich von 5.95 μ bis 6.00 μ (1681 - 1667 cm^{-1}).

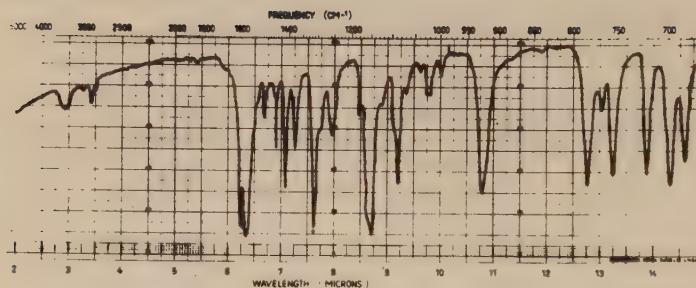


Abb. 6

IR-Spektrum von N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (36a), (KBr-Preßling cm^{-1})

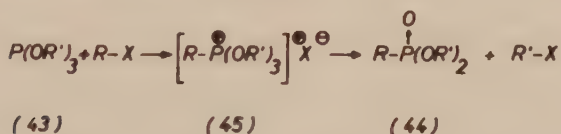
Die in den Spektren meiner Verbindungen enthaltenen Absorptionsbanden im Bereich von 6.29μ bis 6.47μ ($1590 - 1546 \text{ cm}^{-1}$) wiesen auf C=N-Valenzschwingungen hin. Daneben traten die zwei Sulfonylabsorptionsbanden zwischen 7.67μ und 7.57μ ($1304 - 1321 \text{ cm}^{-1}$) sowie zwischen 8.77μ und 8.62μ ($1140 - 1160 \text{ cm}^{-1}$) auf.

Tabelle 3 IR-Banden von N-Sulfonyl-C-chlorformamidinen (KBr, cm^{-1})

	R	$\nu_{\text{N=C}}$	ν_{SO_2}
36 a	C_6H_5^-	1575	1312, 1152
b	C_6H_5^-	1546	1319, 1152
c	C_6H_5^-	1550	1304, 1145

	R	$V_{N=C}$	V_{SO_2}
36 d	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	1558	1321, 1155
e	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	1558	1321, 1153
f	CH ₃ -	1590	1304, 1160, 1140

Nach Michaelis-Arbusow lagerten Phosphorigsäure-tri-ester (43) Alkylhalogenide an und gingen, insbesondere in der Hitze, in Alkan-phosphonsäuredialkylester (44) über, wobei 1 Mol Alkylhalogenid abgespalten wurde:



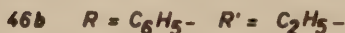
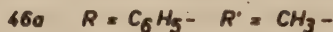
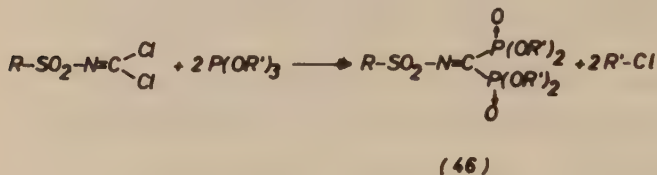
X = Halogen

Die phosphoniumartigen Zwischenprodukte (45) konnten bisher nur in seltenen Fällen isoliert werden. Spektroskopische Untersuchungen deuteten jedoch darauf hin, daß die Reaktion grundsätzlich in zwei Stufen verlief³⁵⁾.

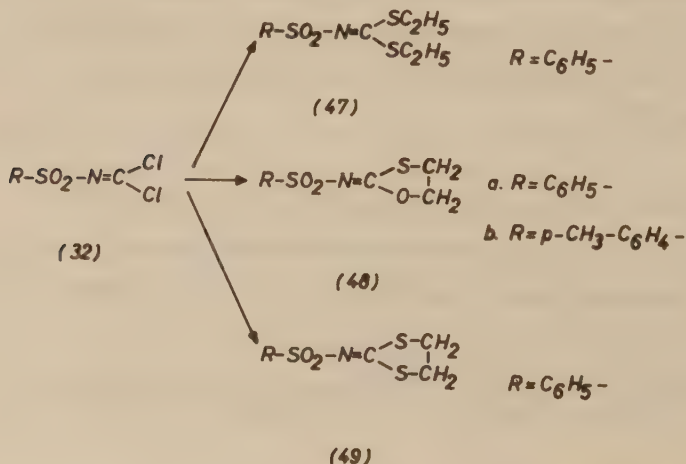
Versetzte man N-Dichlormethylen-carbonsäureamide mit der doppelt äquimolaren Menge an Trialkylphosphit und erwärmte das Gemisch einige Zeit, so hinterblieben

35) Houben-Weyl, Meth.d.org.Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4.Aufl. 1963, Band XII/1, S.433 ff.

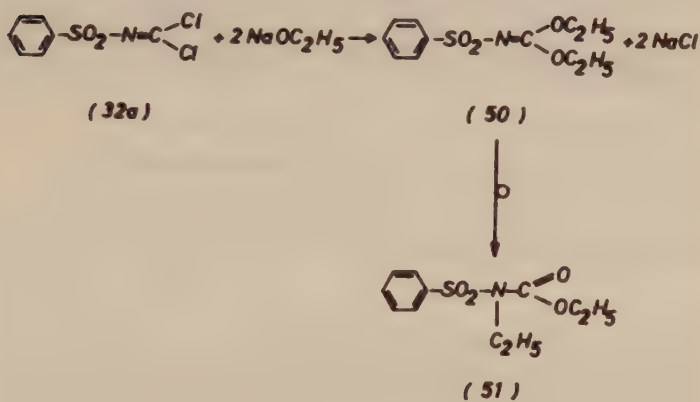
nach dem Aufarbeiten farblose, zähe, destillierbare Öle. Bei dieser Reaktion erfolgte unter Abspaltung von 2 Mol Alkylhalogenid die Bildung von N-(Bis-dialkyl-phosphinyl-methylen)-sulfonamiden (46):



N-Dichlormethylen-sulfonamide (32) reagierten mit Mercaptanen in Gegenwart von Basen zu S,S-Acetalen (47) bzw. zu cyclischen S,O- und S,S-Acetalen (48)(49) der Sulfonylisocyanate.



Erhitzte man N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid (32a) mit 2 Mol Natriumäthylat, so hinterblieb nach dem Aufarbeiten eine ölige Flüssigkeit, der zunächst die Struktur eines O,O-Acetals des N-Benzolsulfonylisocyanats (50) zugeschrieben worden war.



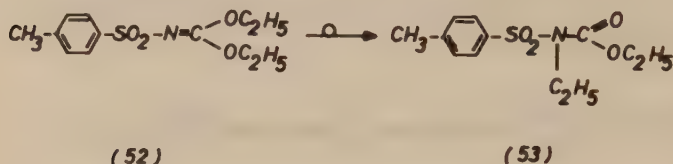
Im IR-Spektrum war jedoch neben einer Absorption bei 6.33μ (1580 cm^{-1}) (C=N-Valenzschwingung) eine C=O-Bande bei 5.80μ (1724 cm^{-1}) vorhanden.

Die Vermutung lag nahe, daß eine Umlagerung eingetreten war, und neben der Verbindung (50) die Verbindung (51) vorlag.

R.F.Meyer³⁶⁾ hatte beim Erhitzen des kristallinen N-(Bis-äthoxymethylen)-p-toluolsulfonamids (52) unter

36) R.F.Meyer, J. org. Chemistry 28, 2902 (1963)

intramolekularer Alkylierung des Stickstoffatoms
N-(p-toluolsulfonyl)-N-äthyl-carbaminsäureäthylester
(53) erhalten:



Um eine solche Umlagerung bei der Herstellung aus
N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und Natriumäthylat
auszuschließen, wurde 32a unter Eiskühlung in die
Alkoholatsuspension eingetragen.

Das nach dem Aufarbeiten hinterbliebene Öl kristalli-
sierte nach kurzer Zeit. Im IR-Spektrum der Verbindung
war bei 6.33 μ (1580 cm^{-1}) die der C=N-Valenzschwingung
zuzuordnende Absorptionsbande aufgetreten, jedoch keine
Carbonylbande.

Erhitzte man die kristalline Verbindung (50), so
bildete sich ein farbloses Öl.

Im IR-Spektrum dieses Öls wies eine starke Absorptions-
bande bei 5.75 μ (1739 cm^{-1}) auf die Anwesenheit einer
Carbonylgruppe hin.

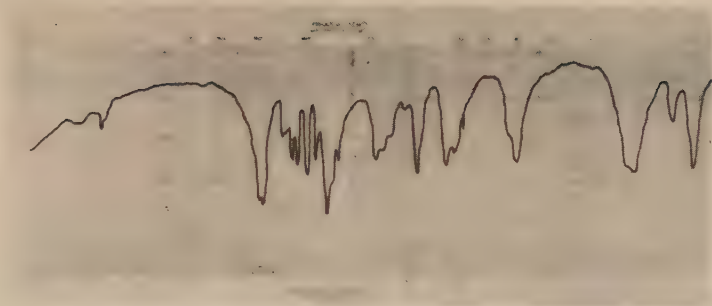


Abb. 7

IR-Spektrum von N-(Bis-äthoxy-methylen)-benzolsulfonamid (50) (Film, cm^{-1})

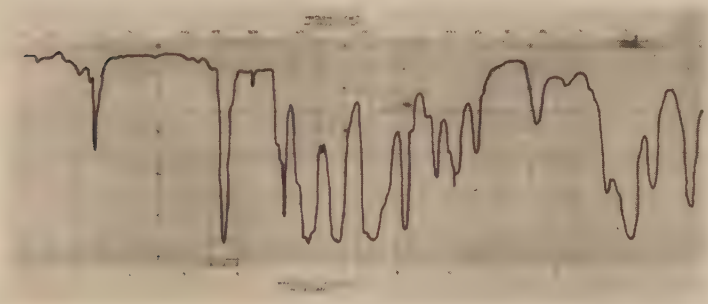
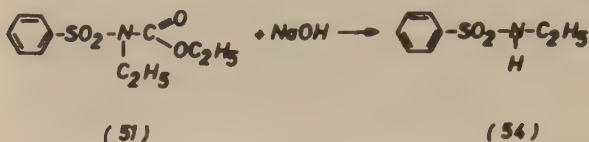


Abb. 8

IR-Spektrum von N-Benzolsulfonyl-N-äthyl-carbaminsäure-äthylester (51) (Film, cm^{-1})

Weitere analytische Untersuchungen erhärteten die Vermutung, daß es sich um N-Benzolsulfonyl-N-äthyl-carbaminsäureäthylester (51) handelte: Er konnte mit NaOH zu

Benzolsulfonyl-N-äthylamid (54) verseift werden:

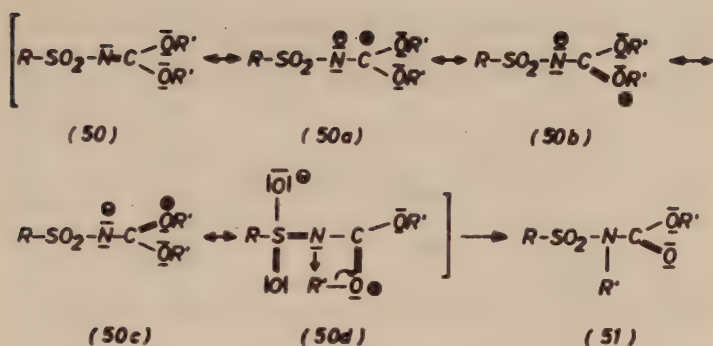


Der Mischschmelzpunkt mit einer Vergleichsprobe ergab keine Depression.

Diese Umlagerung von N-(Bis-äthoxymethylen)-benzolsulfonamid (50) zu N-Benzolsulfonyl-N-äthyl-carbaminsäureäthylester (51) erinnerte an die sog. "Chapman-Umlagerung"³⁷⁾, wonach Imidoester durch Erhitzen auf 200° in die entsprechenden Amide übergeführt wurden.

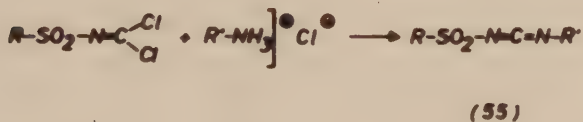
Von 50 ließen sich mehrere mesomere Grenzstrukturen formulieren (50a - d), und man könnte sich die Umlagerung folgendermaßen vorstellen: Möglicherweise erfolgte ein elektrophiler Angriff der Äthylgruppe am freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms (50d) und unter Wanderung der Äthylgruppe bildet sich 51.

37) A.W.Chapman, J. chem. Soc. (London) 127, 1992 (1925); 1927, 1743



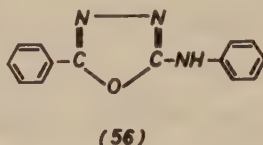
N-Dichlormethylen-sulfonamide wurden zu weiteren Reaktionen eingesetzt:

Wie Neidlein und Heukelbach^{28) 38)} sowie Anders und Kühle²⁶⁾ zeigten, waren aus N-Dichlormethylen-sulfonamiden und Alkylammoniumchloriden unter Abspaltung von Chlorwasserstoff N-Sulfonylcarbodiimide (55) entstanden:

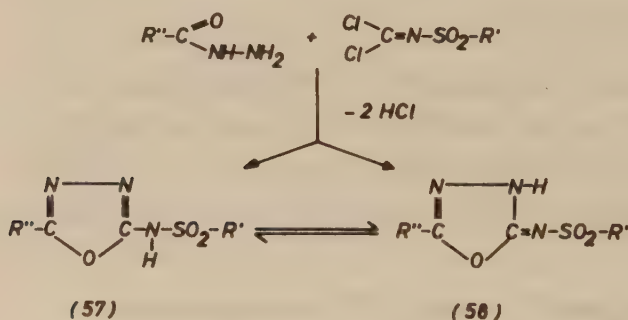


38) E.Heukelbach, Dissertation Marburg 1966

Möckel und Gehlen³⁹⁾ überführten N-Dichlormethylen-anilin durch Umsetzen mit Acylhydraziden in substituierte 2-Amino-1,3,4-oxdiazole (56).



Erhitzte man Acylhydrazide mit einem Überschuß an N-Dichlormethylen-sulfonamiden ohne Lösungsmittel bis eine klare Schmelze entstanden und die Chlorwasserstoffentwicklung beendet war, so ließen sich nach dem Reinigen farblose Verbindungen (57) isolieren:

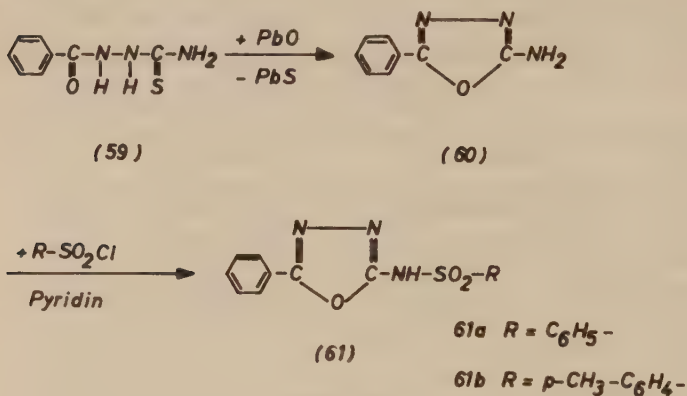


39) K.Möckel und H.Gehlen, Z. Chem. 4, 388 (1964)

	R'	R''
57 a	C_6H_5-	C_6H_5-
b	C_6H_5-	$3.5-CH_3O-C_6H_3-$
c	C_6H_5-	$m-CH_3O-C_6H_4-$
d	C_6H_5-	$o-CH_3O-C_6H_4-$
e	C_6H_5-	$p-CH_3-C_6H_4-$
f	C_6H_5-	$m-CH_3-C_6H_4-$
g	$p-CH_3-C_6H_4-$	C_6H_5-
h	$p-CH_3-C_6H_4-$	$3.5-CH_3O-C_6H_3-$
i	$p-CH_3-C_6H_4-$	$m-CH_3O-C_6H_4-$
k	$p-CH_3-C_6H_4-$	$o-CH_3O-C_6H_4-$
l	$p-CH_3-C_6H_4-$	$p-CH_3-C_6H_4-$
m	$p-CH_3-C_6H_4-$	$m-CH_3-C_6H_4-$
n	$p-CH_3-C_6H_4-$	$o-CH_3-C_6H_4-$
o	CH_3-	C_6H_5-
p	CH_3-	$3.5-CH_3O-C_6H_3-$
q	CH_3-	$m-CH_3O-C_6H_4-$
r	CH_3-	$o-CH_3O-C_6H_4-$
s	CH_3-	$p-CH_3-C_6H_4-$
t	CH_3-	$m-CH_3-C_6H_4-$
u	CH_3-	$o-CH_3-C_6H_4-$

Unter Abspaltung von 2 Mol Chlorwasserstoff waren Derivate des 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-oxdiazols (57)⁴⁰⁾ entstanden. Ihre Struktur wurde durch Synthese auf anderem Wege gesichert:

Aus 1-Benzoyl-thiosemicarbazid (59)⁴¹⁾ war 2-Amino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (60)⁴²⁾ durch Oxydation mit PbO leicht zugänglich; dieses wurde mit Benzol- bzw. p-Toluolsulfochlorid in die entsprechenden 2-N-Sulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazole (61) übergeführt.



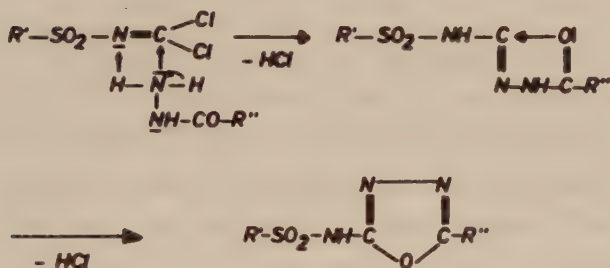
Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die IR-Spektren der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen waren identisch.

40) R. Neidlein u. W. Haussmann, Z. Naturf. 21b, 898 (1966)

41) E. Hoggarth, J. chem. Soc. (London) 1949, 1165 (Methode c)

42) R. Stollé u. K. Fehrenbach, J. prakt. Chem. 122, 289 (1929)

Der Reaktionsmechanismus zur Bildung der 2-N-Sulfonyl-amino-1,3,4-oxdiazole aus N-Dichlormethylen-sulfon-amiden und Acylhydraziden ist sicherlich sehr kompliziert:



(57)

Möglicherweise erfolgte zunächst ein nucleophiler Angriff der primären Aminogruppe des Acylhydrazids am Methylenkohlenstoffatom der N-Dichlormethylen-gruppierung unter Übertragung eines Protons auf den Sulfonamidstickstoff. Nach Ablösung eines Chloridanions sowie eines Protons erfolgte ein weiterer nucleophiler Angriff des Carbonylsauerstoffs am Kohlenstoffatom der Methylengruppierung unter Cyclisierung zum aromatischen Oxdiazolssystem. Hierbei erfolgte die Eliminierung von einem weiteren Mol Chlorwasserstoff.

2.9. Gehaltsbestimmung von 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-
oxdiazolen

Infolge des vorhandenen aciden Wasserstoffatoms konnten von den 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-oxdiazolen Gehaltsbestimmungen durchgeführt werden:

Nach der Vorschrift des Österreichischen Arzneibuchs⁴³⁾ wurden die Substanzen in Äthanol gelöst und mit 0.1n NaOH titriert. Die durch die Titration erhaltenen Werte lagen etwa 1 % zu hoch. Die Ursache dieser Abweichung war auf den nicht gut erkennbaren Farbumschlag von rosa nach rot zurückzuführen.

Tab. 4 Bestimmung der 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-oxdiazole

	tatsächliche Einwaage in mg	Verbrauch 0,1n NaOH in ml	errechnete Einwaage in mg
57 a	742.8	24.90	750.2
b	353.9	9.90	358.8
c	400.5	12.75	402.1
d	666.4	17.90	672.0
e	632.4	26.60	638.9
g	153.5	5.75	154.8
h	342.7	10.45	346.3
i	338.0	9.90	341.9
m	761.4	22.25	768.5

43) Österreichisches Arzneibuch, 9. Ausg. Wien 1960, II. Band, S. 1462

	tatsächliche Einwaage in mg	Verbrauch 0,1n NaOH in ml	errechnete Einwaage in mg
57 o	520.1	20.75	525.6
p	399.2	12.30	405.2
s	703.2	21.50	708.1
t	75.5	3.00	76.0
u	373.8	11.40	375.5

Dünnschichtchromatographische Analysen ergaben, daß die 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-oxdiazole frei von Nebenprodukten waren. Zu diesem Zweck wurden acetonische Lösungen von 57 in üblicher Weise auf eine Kieselgelplatte GF 254 "Merck" aufgetragen. Als Fließmittel diente ein Gemisch aus Butanol, Methanol, Aceton und Diäthylamin im Verhältnis 9:1:1:1 (v/v). Die Platten wurden anschließend 1/2 Stunde bei 50° getrocknet und nach dem Abkühlen unter der UV-Lampe bei 350 m μ betrachtet. In dem DC-Chromatogramm waren für die aufgetragenen Substanzen nur einheitliche Flecke festzustellen.

Die IR-Spektren der 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-oxdiazole (57) zeigten zwischen 3.01 μ bis 3.18 μ (3322 - 3145 cm⁻¹) sowie von 6.20 μ bis 6.16 μ (1623 - 1613 cm⁻¹) eine Absorptionsbande, die auf die NH-Gruppierung zurückzuführen war. Daneben traten bei 7.67 μ bis 7.88 μ (1304 - 1269 cm⁻¹) und 8.54 μ bis 8.82 μ (1171-1134 cm⁻¹)

die SO_2 -Banden auf, sowie zwischen 6.03μ bis 6.12μ ($1658 - 1634 \text{ cm}^{-1}$) und 10.89μ bis 11.15μ ($918 - 897 \text{ cm}^{-1}$) die Absorptionsbanden der $\text{C}=\text{N}$ -Gruppierung.

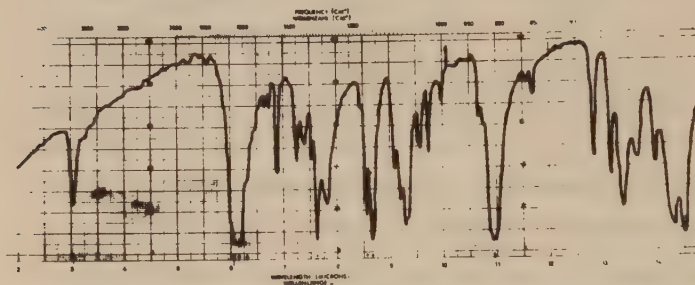


Abb. 9

IR-Spektrum von 2-N-Benzolsulfonylamino-5-phenyl-1,3,4-oxdiazol (57a) (KBr-Preßling, cm^{-1})

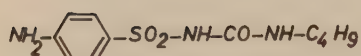
Tab. 5 IR-Spektren (KBr, cm^{-1}) der 2-N-Sulfonylamino-1,3,4-oxdiazole (57)

	ν_{NH}	ν_{SO_2}	$\nu_{\text{N}=\text{C}}$
57 a	3257, 1616	1304, 1160, 1143	1634, 909
b	3300, 1618	1282, 1156, 1144	1639, 904
c	3155, 1618	1302, 1156, 1149	1653, 897
d	3165, 1618	1282, 1160, 1140	1645, 901
e	3289, 1613	1297, 1164, 1138	1642, 905
f	3145, 1613	1304, 1161, 1142	1653, 906
g	3257, 1613	1274, 1164, 1134	1647, 910
h	3311, 1618	1285, 1152	1647, 912

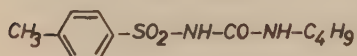
	V_{NH}	V_{SO_2}	$V_{N=C}$
57 i	3322, 1618	1285, 1153	1647, 916
k	3247, 1613	1274, 1171, 1136	1658, 910
l	3322, 1621	1277, 1171	1653, 915
m	3257, 1613	1287, 1155	1653, 918
n	3257, 1618	1269, 1139	1653, 908
o	3257, 1621	1272, 1156	1647, 907
p	3322, 1623	1276, 1155	1650, 911
q	3165, 1621	1279, 1142	1658, 903
r	3195, 1623	1272, 1164	1650, 897
s	3311, 1623	1287, 1159	1650, 918
t	3215, 1618	1269, 1142	1656, 915
u	3155, 1618	1269, 1164	1658, 905

Schwefelorganische Verbindungen nehmen in der pharmazeutischen Chemie eine zentrale Stellung ein. Als klassische schwefelhaltige Chemotherapeutica gelten die Sulfonamide, die trotz des Penicillins und anderer moderner Breitbandantibiotica ihre Bedeutung behalten haben. Weitere Entwicklungen der Sulfonamide im letzten Jahrzehnt waren orale Antidiabetica sowie quecksilberfreie Diuretica.

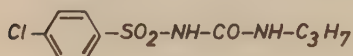
Folgende Sulfonylharnstoffe mit blutzuckersenkender Wirkung sind heute von Bedeutung:



Invenol ^①, *Nadisan* ^①

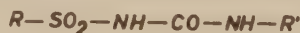


Artosin ^①, *Rastinon* ^①



Catanil ^①, *Diabinese* ^①

Hökfelt und Jönsson⁴⁴⁾ hatten im Rahmen ihrer Untersuchungen über hypoglykämisch wirkende Sulfonylharnstoffe der allgemeinen Formel (62)



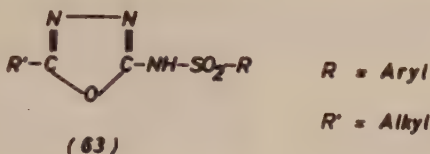
(62)

festgestellt, daß im Mittelteil des Moleküls 62 spezifische strukturelle Bedingungen zu erfüllen waren, die Endgruppen R und R' hingegen Änderungen erfahren konnten.

So sei beispielsweise die para-ständige Aminogruppe im *Invenol* [®] für die Wirkung ohne Bedeutung.

44) B.Hökfelt u. Å.Jönsson, J. med. pharmac. Chem. 5, 247 (1962)

Die Autoren prüften einige 5-Alkyl-2-N-aryl-sulfonylamino-1.3.4-oxdiazole (63) auf ihre pharmakologische Wirksamkeit.



Alle Verbindungen dieses Typs wiesen blutzuckersenkende Eigenschaften auf; ein Optimum war bei Substanzen festzustellen, die in der Alkylseitenkette 3 - 5 Kohlenstoffatome trugen. Außerdem war auffallend, daß einige dieser Verbindungen sogar stärker blutzuckersenkend wirkten als das in der Therapie bekannte Invenol[®].

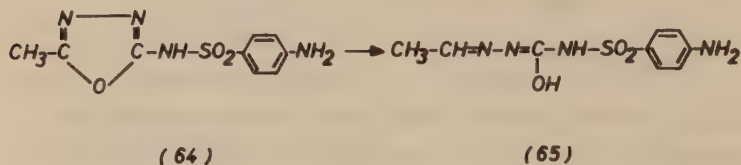
Neal und Mitarbeiter⁴⁵⁾ bestätigten auf Grund tierexperimenteller Versuche mit 2.5-Diaryl-sulfonylamino-1.3.4-oxdiazolen eine hypoglykämisch nur sehr kurzfristige Wirkung, so daß sie keinen Eingang in die Therapie gefunden haben.

Brooks und Mitarbeiter⁴⁶⁾ hatten 1950 beobachtet, daß 2-N-(p-Amino-benzolsulfonylamino)-5-methyl-1.3.4-oxdiazol (64) in vitro hohe spezifische Aktivität gegenüber *Mycobacterium tuberculosis* aufwies. In

45) J.B.O'Neal, H.Rosen, P.B.Russell, A.C.Adams u. A.Blumenthal, J.med.pharmac.Chem. 5, 617 (1962)

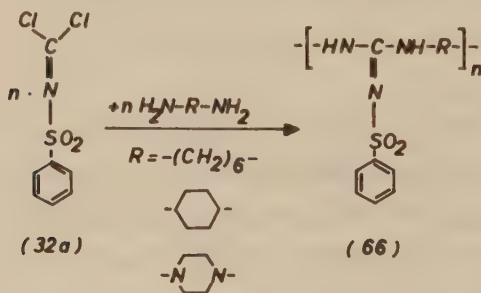
46) J.D.Brooks, P.T.Charlton, P.E.Macey, D.A.Peak u. W.F.Short, J.chem.Soc. (London) 1950, 452

vivo-Versuche konnten die Erwartungen hingegen nicht bestätigen, da im Organismus die Substanz 64 offensichtlich rasch zu einer inaktiven Verbindung 65 metabolisiert worden war.



2.10. Polymerisation von N-Dichlormethylen-sulfonamiden

In Analogie zur Polymerisation des N-Dichlormethylen-p-toluyllamids (13c)¹⁸⁾ ließ sich N-Dichlormethylen-benzol-sulfonamid mit Diaminen zu Poly-N-sulfonyl-guanidinen (66) umsetzen. Die aus den Viskositäten erhaltenen Molekulargewichte lagen in der Größenordnung von 10 - 15000.



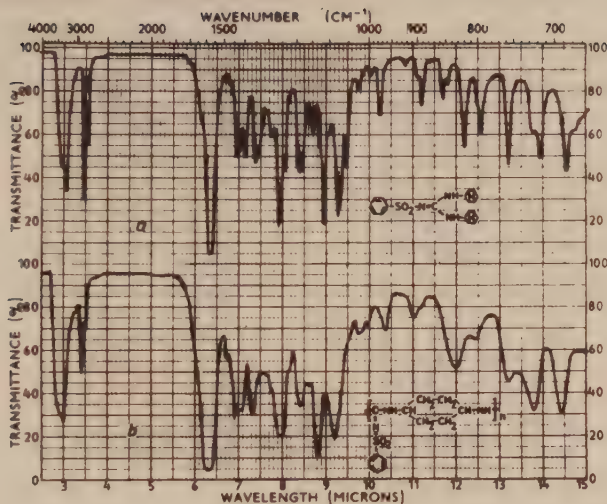


Abb. 10a IR-Spektrum von N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-benzolsulfonamid (351) (KBr-Preßling, cm^{-1})

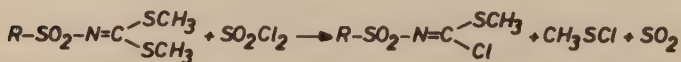
10b IR-Spektrum von Poly-N-phenylsulfonyl-N,N'-cyclohexyliden-guanidin (KBr-Preßling, cm^{-1})

2.11. Synthese der N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamide

Gompper und Hägele²¹⁾ hatten gefunden, daß eine Alkylmercaptogruppe in N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-sulfonamiden (33) leicht nucleophil substituierbar war. Der Ersatz der zweiten Alkylmercaptogruppe durch nucleophile Reaktionspartner war jedoch nur unter verschärften Reaktionsbedingungen gelungen.

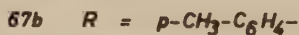
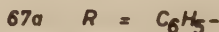
Es sollte möglich sein, eine Alkylmercaptogruppe durch Halogen zu ersetzen, um auf diesem Wege zu den ebenfalls noch unbekannten N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamiden (67) zu kommen.

Die N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide wurden in Tetrachlorkohlenstoff gelöst und der besseren Dosierung wegen mit der äquivalenten Menge Sulfurylchlorid versetzt. Nach dem Aufarbeiten hinterblieben ölige Rückstände, die nach kurzem Stehen kristallin erstarrten.



(33)

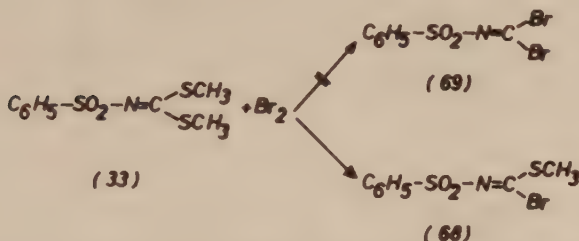
(67)



Die N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-sulfonamide waren in reinem Zustand und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit längere Zeit haltbar.

Die Anwendung von 2 Mol Sulfurylchlorid führte unter denselben Versuchsbedingungen nicht zu N-Dichlormethylen-sulfonamiden (32), sondern die Reaktion blieb stets auf der Stufe der N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-sulfonamide stehen.

Elementares Brom vermochte die N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide entgegen den Erwartungen nur in die N-(C-Brom-methylmercapto-methylen)-sulfonamide (68) überzuführen; die N-Dibrommethylen-sulfonamide (69) waren nicht gebildet worden.



Von sämtlichen N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamiden wurden IR-Spektren aufgenommen. Im Gegensatz zu den N-Dichlormethylen-sulfonamiden lagen die C=N-Valenzschwingungen der N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamide bei größeren Wellenlängen, nämlich im Bereich 6.55 μ bis 6.40 μ (1527 - 1563 cm^{-1}) sowie 11.21 μ bis 10.75 μ (892 - 930 cm^{-1}).

Tabelle 6 IR-Spektren (KBr, cm^{-1}) von N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamiden

	R		$\nu_{\text{N=C}}$	ν_{SO_2}
67 a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	Cl	1527, 930	1333, 1166
67 b	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	Cl	1531, 925	1352, 1152
67 c	$\text{CH}_3\text{-}$	Cl	1563, 925 breit, breit	1325, 1145
68 a	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}$	Br	1538, 892	1332, 1156

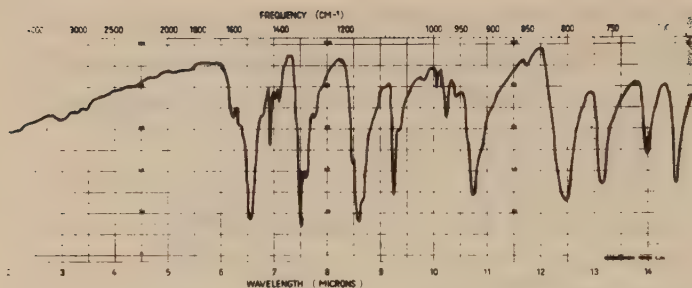
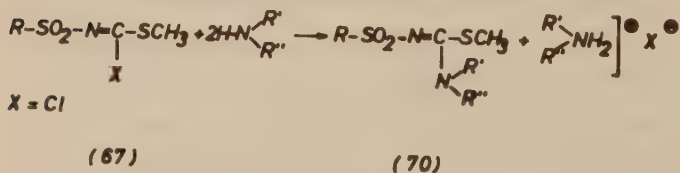


Abb. 11

IR-Spektrum von N-(C-Chlor-methylmercaptomethylen)-sulfonamid (67a) (KBr-Preßling, cm^{-1})

2.12. Umsetzungen der N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamide mit nucleophilen Verbindungen

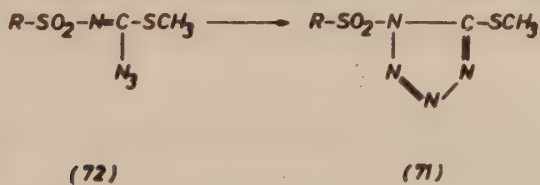
Die N-(C-Halogen-methylmercapto-methylen)-sulfonamide setzten sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff mit primären und sekundären Aminen zu substituierten N,S-Acetalen der N-Sulfonylisocyanate (70) um:



	R	$-N \begin{smallmatrix} R' \\ R'' \end{smallmatrix}$
70 a	C_6H_5-	C_4H_8N-
b	$p-CH_3-C_6H_4-$	$C_5H_{10}N-$
c	$p-CH_3-C_6H_4-$	$C_6H_5-CH_2-O-NH-$
d	$p-CH_3-C_6H_4-$	$C_6H_5-N-CH_3$
e	CH_3-	$C_6H_5-CH_2-NH-$
f	CH_3-	$C_5H_{10}N-$
g	CH_3-	$o-CH_3-C_6H_4-NH-$
h	CH_3-	$C_6H_5-N-CH_3$

2.13. Herstellung der N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide

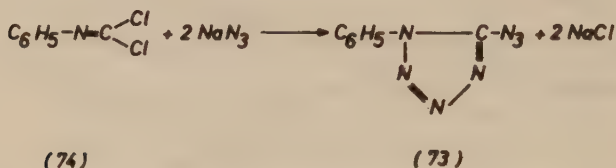
Ein weiteres Ziel meiner Arbeit war die Synthese von N-Sulfonyl-alkylmercapto-tetrazolen (71) aus N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamiden durch Umlagerung:



Schwierigkeiten bereitete die Darstellung von N-(C-Azido-alkylmercaptomethylen)-sulfonamiden (72). Die ersten Versuche, äquimolare Mengen N-(C-Chlor-methylmercapto-

methylen)-sulfonamide (67) und Natriumazid in siedendem wasserfreien Aceton zur Reaktion zu bringen, ergaben unverändertes Ausgangsprodukt.

Pel'kis und Dunaevs'ka⁴⁷⁾ hatten andererseits aus N-Dichlormethylen-anilin (74) und NaN_3 in heißem Aceton N-Phenyl-C-azido-tetrazol (73) erhalten:



Eine Abänderung der Versuchsbedingungen hinsichtlich Lösungsmittel und Reaktionstemperatur hatte keinen Erfolg.

Es war bekannt, daß in manchen Fällen das Natriumazid eine unerklärliche Reaktionsträgheit besaß⁴⁸⁾. Befriedigende Ergebnisse waren oftmals dann erhalten worden, wenn man nach Thiele⁴⁹⁾ das Natriumazid aus Butylnitrit, Hydrazinhydrat und Natriumalkoholat hergestellt hatte.

47) P.S.Pel'kis u. Ts.S.Dunaevs'ka, Mem.Inst.Chem., Acad. Sci.Ukr.SSR 6, No. 2, 163 (1940)
C.A. 34, 5829⁹ (1940)

48) Houben-Weyl, Meth. d. org.Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 4. Aufl. 1965, Bd. X/3, S. 783

49) J.Thiele, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2681 (1908)

Die Anwendung des "Thieleschen" Natriumazids oder von Silberazid⁵⁰⁾ waren ebenfalls erfolglos.

Huisgen und Mitarb.⁵¹⁾ erhielten aus aromatischen Nitrilen mit Natriumazid und Lithiumchlorid in Äthylenglykolmonomethyl-äther nach längerem Erhitzen 5-Aryl-tetrazole.

Eine diesen Angaben analoge Umsetzung meiner Verbindungen (67) führte zu öligen Flüssigkeiten; analytische Untersuchungen ergaben den Hinweis, daß die Reaktion in diesem Fall anders als erwartet verlaufen war.

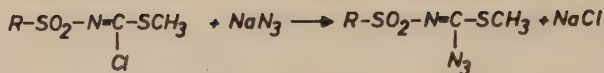
Alle Umsetzungen waren zunächst in wasserfreiem Medium vorgenommen worden, da die N-(C-Halogen-alkylmercaptomethylen)-sulfonamide gegen Wasser nicht ganz unempfindlich waren; insbesondere durch heißes Wasser wurden sie in wenigen Stunden vollständig zu den entsprechenden Sulfonamiden hydrolysiert.

Benützte man ein Zwei-Phasen-System, bestehend aus Methylenchlorid und Wasser, so blieben nach Aufarbeitung der organischen Phase die N-(C-Azido-alkylmercaptomethylen)-sulfonamide (75) als gelbliche Öle zurück⁵²⁾.

50) H.Böhme, D.Morf u. E.Mundlos, Chem.Ber. 89, 2869 (1956)

51) R.Huisgen, J.Sauer, H.J.Sturm u. J.H.Markgraf, Chem.Ber. 93, 2106 (1960)

52) R.Neidlein u. W.Haussmann, Tetrahedron Letters (London) 1966, 5401



(67)

(75)

75a $R = C_6H_5-$

75b $R = p-CH_3-C_6H_4-$

75c $R = CH_3-$

In den IR-Spektren der untersuchten Verbindungen war eine stark ausgeprägte Absorptionsbande zwischen 4.65 μ und 4.68 μ (2151 - 2137 cm^{-1}) aufgetreten, wobei es sich um eine asymmetrische N_3 -Valenzschwingung handelte. Daneben waren die beiden SO_2 -Banden und die C=N-Bande vorhanden.

Tabelle 7 IR-Spektren (Film, cm^{-1}) der N-(C-Azido-alkyl-mercaptomethylen)-sulfonamide (75)

	R	ν_{N_3}	$\nu_{N=C}$	ν_{SO_2}
75 a	C_6H_5-	2151	1595	1379, 1176
b	$p-CH_3-C_6H_4-$	2137	1626	1374, 1170
c	CH_3-	2151	1653	1366, 1172

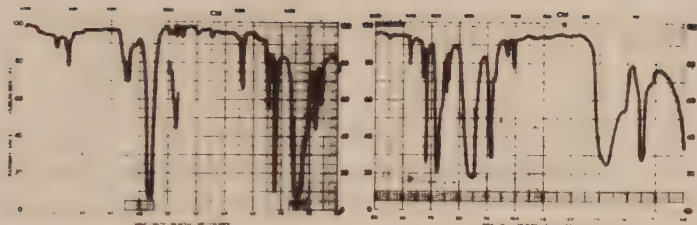


Abb. 12

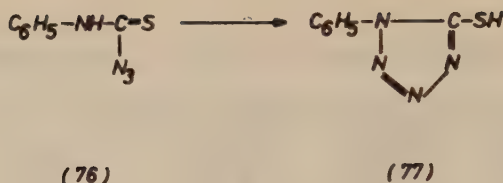
IR-Spektrum von N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid (75a) (Film, cm^{-1})

Die Reinigung der Verbindungen (75a - 75c) erfolgte wegen der möglichen Explosionsgefahr nicht destillativ, sondern chromatographisch über neutralem Aluminiumoxid "Woelm".

2.14. Reaktionen der N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide

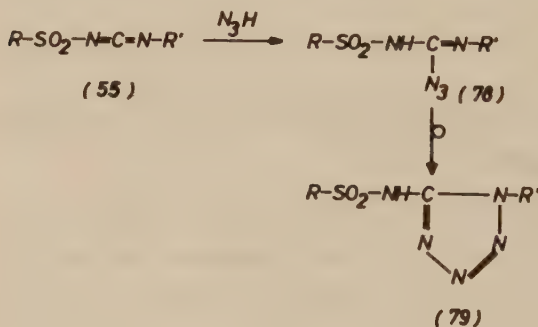
Stollé und Mitarbeiter⁵³⁾ hatten mit alkoholischer Natriumäthylatlösung Phenylthiocarbaminsäureazide (76) in 1-Phenyl-5-mercapto-tetrazole (77) umgelagert:

53) R.Stollé u. Fr.Henke-Stark, J.prakt.Chem.
124, 261 (1930)



Es war mir nicht gelungen, in analoger Weise die N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide in die N-Sulfonyl-alkylmercapto-tetrazole (71) überzuführen.

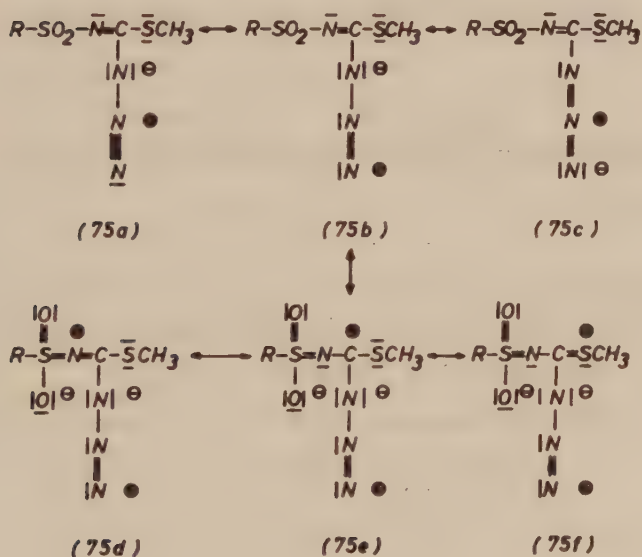
Neidlein und Heukelbach⁵⁴⁾ erhielten durch Anlagerung von Stickstoffwasserstoffsäure an N-Sulfonylcarbodiimide (55)²⁸⁾³⁸⁾ C-Azido-N-sulfonyl-formamidine (78), die in wasserfreiem Toluol in der Wärme zu entsprechenden C-(N-Sulfonylamino)-tetrazolen (79) umgelagert werden konnten.



54) R.Neidlein u. E.Heukelbach, Angew.Chem. 78, 548 (1966)
Angew.Chem.internat.Edit. 5, 520 (1966)

Nach Neidlein und Heukelbach ist die Entstehung der N-Sulfonyl-tetrazole durch elektrophilen Angriff der Azidgruppe am alkylresttragenden Stickstoffatom unter Cyclisierung zu erklären.

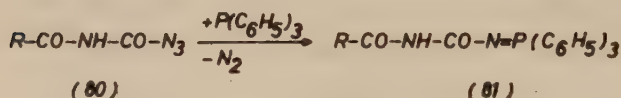
Von den N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamiden lassen sich verschiedene mesomere Grenzstrukturen formulieren: (75a - 75f)



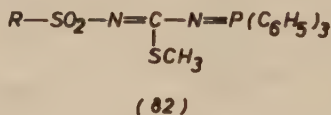
Da sich die Umlagerung der N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide in keinem Fall erzwingen ließ,

dürfte eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten darin zu suchen sein, daß durch die stark elektro-negative Sulfonylgruppe die Nucleophilie des Stickstoffatoms ebenfalls beträchtlich verringert und ein elektrophiler Angriff des Azidions erschwert ist.

N-Acylcarbaminsäureazide (80) reagierten in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphin zu (N'-Acylcarbamoyl)-imino-triphenylphosphoranen (81), wobei 1 Mol Stickstoff abgespalten wurde⁵⁵⁾.



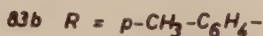
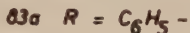
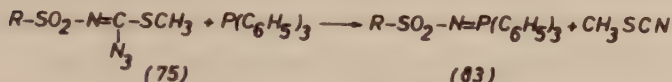
In analoger Weise sollten aus N-(C-Azido-alkylmercaptomethylen)-sulfonamiden (75) und Triphenylphosphin unter Abspaltung von 1 Mol Stickstoff N-Sulfonyl-C-alkylmercapto-imino-triphenylphosphorane (82) entstehen:



Erhitzte man N-(C-Azido-alkylmercaptomethylen)-sulfonamide mit Triphenylphosphin in Tetrahydrofuran, so

55) R.Neidlein, Angew. Chem. 78, 333 (1966)

konnten kristalline Substanzen isoliert werden. Die Elementaranalysen deuteten jedoch nicht auf gebildetes 82, sondern wider Erwarten auf N-Sulfonyl-triphenylphosphin-imine (83) hin:



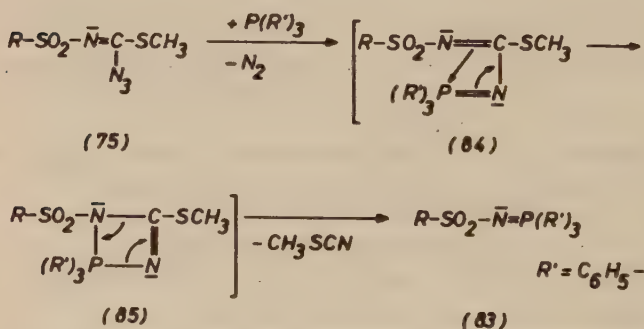
N-Sulfonyl-triaryl-phosphinimine (83) sind in der Literatur seit langem bekannt und leicht zugänglich⁵⁶⁻⁶⁰).

Die Sicherung der Identität von 83 erfolgte durch Synthese auf anderem Wege, nämlich aus äquimolaren Mengen Arylsulfonylazid⁶¹⁾⁶² und Triphenylphosphin⁶³⁾⁶⁴).

-
- 56) F.G.Mann u. E.J.Chaplin, J.chem.Soc. (London) 1937, 527
 57) A.V.Kirsanov u. Z.D.Nekrasova, Zh.observ.Khim. 26, 903 (1956); C.A. 50, 14 631 b (1956)
 58) L.Horner u. A.Groß, Liebigs Ann.Chem. 591, 117 (1955)
 L.Horner u. H.Oediger, Liebigs Ann.Chem. 627, 142 (1959)
 L.Horner u. A.Christmann, Chem.Ber. 96, 388 (1963)
 59) R.Appel u. A.Hauss, Chem.Ber. 93, 405 (1960)
 60) V.J.Shevchenko, V.T.Stratienko u. A.M.Pinchuk, Zh.observ.Khim. 34, 3954 (1964); C.A. 62, 9167 d (1965)
 61) Th.Curtius u. J.Rissom, J.prakt.Chem. 125, 311 (1930)
 62) Th.Curtius u. G.Kraemer, J.prakt.Chem. 125, 323 (1930)
 63) H.Staudinger u. J.Meyer, Helv.chim.Acta, 2, 635 (1919)
 H.Staudinger u. E.Hauser, Helv.chim.Acta, 4, 861 (1921)
 64) J.E.Franz u. C.Osueh, Tetrahedron Letters (London) 1963, 841

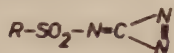
Die nach den zwei genannten Methoden erhaltenen Verbindungen hatten dieselben physikalischen und chemischen Eigenschaften; außerdem stimmten ihre IR-Spektren völlig überein.

Dieser Reaktionsverlauf zwischen N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamiden und Triphenylphosphin erschien nur dann erklärlich, wenn man annahm, daß unter Abspaltung von 1 Mol Stickstoff C-(N-Sulfonylimino-thiomethoxy)-triphenyl-phosphinimine (84) als Zwischenstufe entstanden waren, die unter intramolekularer Umlagerung über den Vierring (85) in die N-Sulfonyl-triphenyl-phosphinimine (83) übergingen; gleichzeitig wurde Methylthiocyanat abgespalten.

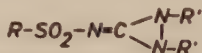


Bisher war es mir noch nicht gelungen, die Zwischenprodukte 84 und 85 zu fassen oder nachzuweisen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen schien es auch von Interesse zu sein, N-Dichlormethylen-sulfonamide als Ausgangssubstanzen zur Synthese der meines Wissens bisher unbekannten Diazirin- (86) sowie substituierter Diaziridinimide (87) einzusetzen.

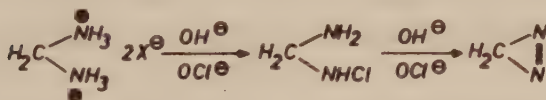


(86)



(87)

Ohme und Schmitz beschrieben die Darstellung von Cyclo-diazomethan (88)⁶⁵⁾ sowie anderer Diazirin- und Diaziridinabkömmlinge⁶⁶⁾. Aus Salzen des Methylendiamins mit alkalischer Hypochlorit- oder Hypobromitlösung konnte 88 erhalten werden.



(88)

Es lag nahe, die substituierten N-Sulfonylguanidine (35) analog umzusetzen, wobei Derivate des N-Sulfonyldiaziridins (87) entstehen sollten:



(35)

(87)

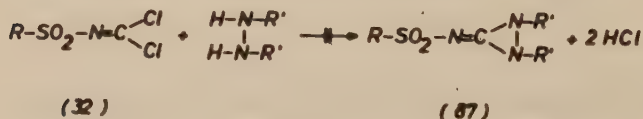
65) R. Ohme u. E. Schmitz, Chem. Ber. 97, 297 (1963)

66) E. Schmitz u. R. Ohme, Chem. Ber. 94, 2166 (1961); Chem. Ber. 95, 795 (1962)

Die N-Diaminomethylen-sulfonamide wurden in Dimethylsulfoxid/Methylenchlorid gelöst und tropfenweise eine 10-prozentige Hypohalogenitlösung zugegeben. Nach Aufarbeitung zahlreicher Reaktionsansätze war es in keinem Fall gelungen, eine Substanz mit Dreiringstruktur zu isolieren; die Reaktion war in anderer Weise abgelaufen.

Heesing und Wernicke⁶⁷⁾ berichteten kürzlich von der Schwierigkeit, Arylguanidine mit Natriumhypochlorit in die N-Chlorderivate überzuführen; dabei waren überwiegend tiefgefärbte Oxydationsprodukte gebildet worden.

Nach dem Scheitern der Bemühungen, N-Sulfonylguanidine durch Oxydation in Derivate des N-Sulfonyl-diaziridins überzuführen, war vergeblich versucht worden, mit N-Dichlormethylen-sulfonamiden (32) und substituierten Hydrazinen zu den gewünschten Verbindungen zu gelangen:



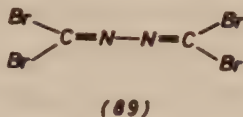
Alle isolierten Produkte wiesen darauf hin, daß eine Spaltungsreaktion eingetreten war. Die Strukturen dieser entstandenen Substanzen sollen später aufgeklärt werden.

67) A.Heesing u. U.Wernicke, Z.Naturforsch.
XX, 1165 (1965)

2.15. Darstellung von Derivaten des Diisocyanatetrabromids

Im Rahmen meiner Arbeiten über N-Dichlormethylenaminverbindungen hatte ich versucht, mit Äthylenimin zu Aziridinderivaten zu gelangen, da solche infolge ihrer cytostatischen Eigenschaften Eingang in die Arzneimittelerapie gefunden haben.

Das Ausgangsprodukt war Diisocyanatetrabromid (89)⁶⁸⁾⁶⁹⁾,



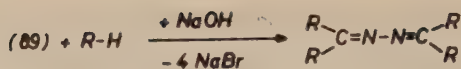
das man als Derivat des bisher unbekannten Diisocyans auffassen kann.

Setzte man unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 89 mit Äthylenimin in Gegenwart von Natriumhydroxid um, so erhielt man nach dem Aufarbeiten Tetra-(1-aziridinyl)-2.3-diaza-butadien (90a). Analog ließ sich Tetra-(1-piperidinyl)-2.3-diaza-butadien (90b) darstellen⁷⁰⁾.

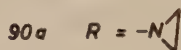
68) J.Thiele, Liebigs Ann.Chem. 303, 57 (1898)

69) J.Dieckmann, J. org. Chemistry 28, 2933 (1963)

70) R.Neidlein u. W. Hausmann, Angew.Chem. 77, 506 (1965)
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 521 (1965)

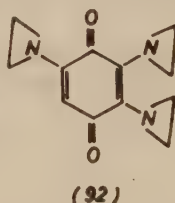
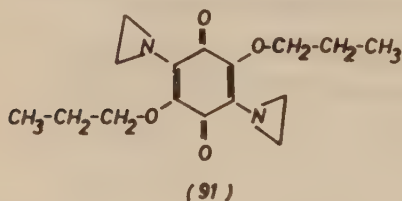


(90)



Tetra-(1-aziridinyl)-2,3-diaza-butadien (90a) könnte durch die Anwesenheit von 4 Äthyleniminogruppen im Molekül als Cytostatikum von Interesse sein, weshalb pharmakologische Prüfungen durchgeführt werden sollen.

Äthyleniminderivate haben als Cytostatika in der Therapie eine gewisse Bedeutung⁷¹⁾, insbesondere Bayer E 39[®] (91) und Trenimon[®] (92), die zur Behandlung von chronischer Leukämie, Lymphogranulomatose und zur Metastasen-Prophylaxe herangezogen werden. !



Man rechnet sie wie die Röntgenstrahlen zur Klasse der Radiomimetica, da ihre Wirkung auf einem Angriff am ruhenden Zellkern beruht und eine anomale Vernetzung der Nukleoproteidketten bewirken soll.

71) H.Auterhoff u. J.Knabe, Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft m.b.H., Stuttgart, 4.Aufl. 1966, S.409-412

3. Zusammenfassung

1. N-Dichlormethylen-carbonsäureamide sind zugänglich durch Chlorierung der N-Acylisothiocyanate, der N-Acyl-dithiocarbaminsäureester sowie durch Chlorolyse der N-(Bis-alkylmercaptomethylen)-carbonsäureamide. Die Chlorierung der N-Acylsenföle verläuft über zwei Stufen: die als Zwischenprodukte auftretenden N-(C-Chlor-S-chlor-mercapto-methylen)-carbonsäureamide können gefaßt und mit Aminen zu N-Acyl-isothioharnstoffderivaten umgesetzt werden. Es ist nicht möglich, aus N-Acylisocyanaten mit anorganischen Säurechloriden in α -Stellung chlorierte N-Dichlormethylen-carbonsäureamide herzustellen. Mit aromatischen Acylisocyanaten werden α -Phenyl- α -chlor-alkylidencarbaminsäurechloride gebildet, aliphatische bilden Gemische aus N- α -chlor-alkyliden-carbaminsäurechloriden und α,α -Dichloralkylisocyanaten. Die Chloratome in den N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden sind sehr reaktiv und ergeben mit primären und sekundären Aminen N-Diaminomethylen-carbonsäureamide; mit Alkoholen, Mercaptanen und Phenolen O,O-, S,O- und S,S-Acetale der Acylisocyanate und mit Diaminen lassen sie sich zu Poly-N-carbonyl-guanidinen polymerisieren.

2. N-Dichlormethylen-sulfonamide werden durch Chlorolyse der N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide dargestellt. Mit primären und sekundären Aminen setzen sie

sich um zu substituierten N-Diaminomethylen-sulfonamiden, mit sekundären aromatischen Aminen bilden sich stabile N-Sulfonyl-C-chlor-formamidine, mit Trialkylphosphiten die N-(Bis-dialkyl-phosphinylmethylen)-sulfonamide, mit Alkoholen sowie Mercaptanen O,O-, S,O- und S,S-Acetale der Sulfonylisocyanate. Die O,O-Acetale der Sulfonylisocyanate lassen sich in N-Sulfonyl-N-alkyl-carbaminsäureester umlagern; N-Acylhydrazide setzen sich mit N-Dichlormethylen-sulfonamiden zu 2-N-Sulfonylamino-1.3.4-oxdiazolen um, die blutzuckersenkende Eigenschaften besitzen, und mit Diaminen lassen sich Poly-N-sulfonylguanidine gewinnen. Mit äquimolaren Mengen Chlor erhält man aus N-(Bis-alkylmercapto-methylen)-sulfonamiden N-(C-Chlor-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide; die Einwirkung von elementarem Brom führt zur Bildung der N-(C-Brom-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide. Die N-(C-Halogen-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide bilden mit Aminen N,S-Acetale der Sulfonylisocyanate und mit Natriumazid N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide. Die Umlagerung dieser N-(C-Azido-alkylmercapto-methylen)-sulfonamide in N-Sulfonyl-alkylmercapto-tetrazole gelingt nicht; mit Triphenylphosphin entstehen über-raschenderweise N-Sulfonyl-triphenylphosphin-imine.

3. Weiterhin werden Derivate des Diisocyanatetrabromids beschrieben, beispielsweise Tetra-(1-aziridiny)-2.3-diazabutadien, das infolge der vier Äthyleniminogruppen im Molekül möglicherweise cytostatische Eigenschaften besitzt.

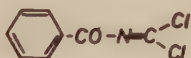
Praktischer Teil

Allgemeine Bemerkungen:

Die Schmelzpunkte wurden im Linström- und Opfer-Schaum-Gerät bestimmt und sind nicht korrigiert; die IR-Spektren wurden mit den Photometern 221, 237 und Infracort 137 von Perkin-Elmer aufgenommen und C, H- sowie N-Analysen mit dem Mikroautomaten von Heraeus und Coleman ermittelt.

Der Ausdruck "absolut" bedeutet, daß die Lösungsmittel 3 - 4 mal mit Natriumdraht versehen, abdestilliert und über Natrium aufbewahrt wurden.

N-Dichlormethylen-benzamid (13a)



a. In die Lösung von 32.6 g (200 mMol) N-Benzoyliso-thiocyanat in 200 ml Schwefelkohlenstoff wird bei etwa 40° unter Rühren 2 Stunden Chlor geleitet; die Lösung färbt sich durch gebildete Schwefelchloride tiefrot. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert.

Sdp._{0.02} 62° - 64°, Ausbeute: 25.3 g (62 % d.Th.)

Analyse: C₈H₅Cl₂NO (202.0)

3.902 mg Substanz: 6.758 mg CO₂ und 0.868 mg H₂O

4.541 mg Substanz: 0.290 ml N₂ bei 29.6° C und 742 Torr

Ber.: C 47.56 H 2.50 N 6.93

Gef.: C 47.26 H 2.49 N 7.03

b. In die Lösung von 2.53 g (10 mMol) N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamid (17) in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wird bei 60° 1/2 Stunde Chlor geleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl destilliert.

Sdp._{0.02} 63° - 65°, Ausbeute: 1.4 g (69 % d.Th.)

Analyse: C₈H₅Cl₂NO (202.0)

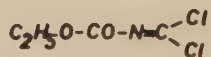
4.662 mg Substanz: 7.994 mg CO₂ und 0.980 mg H₂O

4.697 mg Substanz: 0.301 ml N₂ bei 28.1° C und 722,5 Torr

Ber.: C 47.56 H 2.50 N 6.93

Gef.: C 46.79 H 2.35 N 6.91

N-Dichlormethylen-äthoxyformamid (13b) bzw. (16d)



a. In eine Lösung von 3.93 g (30 mMol) Äthoxycarbonyl-isothiocyanat in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff wird bei 70° - 80° unter Rühren 1 Stunde Chlor geleitet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert.

Sdp.₁₁ 59° - 61°, Ausbeute: 0.8 g (15 % d.Th.)

Analyse: C₄H₅Cl₂NO (170.0)

4.502 mg Substanz: 4.754 mg CO₂ und 1.212 mg H₂O

3.841 mg Substanz: 0.296 ml N₂ bei 26.7° C und 741.5 Torr

Ber.: C 28.26 H 2.96 N 8.24

Gef.: C 28.82 H 3.01 N 8.56

b. In eine Lösung von 5.79 g (30 mMol) N-Äthoxycarbonyl-dithiocarbaminsäureäthylester in 200 ml Methylenchlorid wird unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Erwärmen auf 30° 6 Stunden Chlor geleitet. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die im Wasserstrahlvakuum destilliert wird.

Sdp.₁₀ 57° - 59°, Ausbeute: 4.3 g (84 % d.Th.)

Analyse: C₄H₅Cl₂NO (170.0)

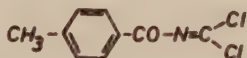
5.200 mg Substanz: 5.313 mg CO₂ und 2.770 mg H₂O

2.375 mg Substanz: 0.192 ml N₂ bei 28.8° C und 720 Torr

Ber.: C 28.26 H 2.96 N 8.24

Gef.: C 27.89 H 2.98 N 8.66

N-Dichlormethylen-p-toluylamid (13c)



In die Lösung von 8.85 g (50 mMol) p-Toluylisothiocyanat in 150 ml Methylenchlorid wird unter Rühren und Belichten mit einer UV-Lampe (Labortauchlampe PL 368, Original Hanau, Wellenlänge 254 mu) 4 Stunden Chlor geleitet. Nach

dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand destilliert.

Sdp._{0.02} 85° - 88°, Ausbeute: 9.1 g (84 % d.Th.)

Analyse: C₉H₇Cl₂NO (217.0)

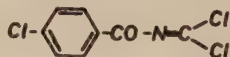
4.295 mg Substanz: 7.826 mg CO₂ und 1.268 mg H₂O

3.895 mg Substanz: 0.228 ml N₂ bei 29.6° C und 744 Torr

Ber.: C 49.81 H 3.25 N 6.46

Gef.: C 49.72 H 3,20 N 6.45

N-Dichlormethylen-p-chlor-benzamid (16a)



In die Lösung von 5.18 g (20 mmol) N-(p-Chlor-benzoyl)-dithiocarbaminsäureäthylester (15a) in 150 ml Methylenchlorid leitet man unter Rühren bei Raumtemperatur 3 Stunden Chlor ein, dampft ein und destilliert das hinterbleibende Öl im Vakuum.

Sdp._{0.02} 90° - 93°, Ausbeute: 4.12 g (87 % d.Th.)

Analyse: C₈H₄Cl₃NO (236,5)

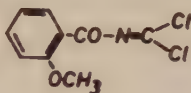
5.000 mg Substanz: 7.463 mg CO₂ und 0.727 mg H₂O

3.937 mg Substanz: 0.204 ml N₂ bei 26.6° C und 742 Torr

Ber.: C 40.62 H 1.71 N 5.93

Gef.: C 40.73 H 1.63 N 5.76

N-Dichlormethylen-o-methoxy-benzamid (16b)



Aus 5.1 g (20 mMol) N-(o-methoxy-benzoyl)-dithio-
carbaminsäureäthylester analog 16 a.

Sdp._{0.02} 97° - 100°, Ausbeute: 4.06 g (87 % d.Th.)

Analyse: C₉H₇Cl₂NO (233.0)

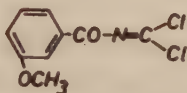
3.992 mg Substanz: 6.779 mg CO₂ und 1.040 mg H₂O

3.947 mg Substanz: 0.216 ml N₂ bei 29.0° C und 714.5 Torr

Ber.: C 46.78 H 3.03 N 6.01

Gef.: C 46.34 H 2.92 N 5.82

N-Dichlormethylen-m-methoxy-benzamid (16c)



Aus 6.4 g (25 mMol) N-(m-methoxy-benzoyl)-dithiocarb-
aminsäureäthylester analog 16 a.

Sdp._{0.01} 79° - 81°, Ausbeute: 4.0 g (86 % d.Th.)

Analyse: C₉H₇Cl₂NO (233.0)

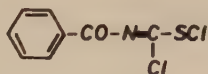
4.786 mg Substanz: 8.179 mg CO₂ und 8.005 mg H₂O

5.074 mg Substanz: 0.268 ml N₂ bei 26.0° C und 737.0 Torr

Ber.: C 46.78 H 3.03 N 6.01

Gef.: C 46.64 H 2.98 N 5.85

N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-benzamid (18a)



16.3 g (100 mMol) N-Benzoylisothiocyanat werden in 150 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 7.1 g (100 mMol) elementares Chlor, das man in 100 ml CCl₄ gelöst hat und läßt die vereinigten Lösungen gut verschlossen stehen. Nach einigen Wochen beginnen Kristallnadeln auszufallen, die sich im Kühlschrank rasch vermehren. Es wird abgesaugt und der Niederschlag aus wenig absolutem Cyclohexan umkristallisiert. Man erhält schön ausgebildete Kristallnadeln vom Schmp. 84° - 86° ²³⁾ Ausbeute: 15.9 g (68 % d.Th.)

Analyse: C₈H₅Cl₂NOS (234.1)

3.130 mg Substanz: 4.691 mg CO₂ und 0.647 mg H₂O

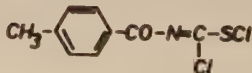
2.638 mg Substanz: 0.139 ml N₂ bei 26.9° C und 741.5 Torr

10.32 mg Substanz: 4.30 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

Ber.: C 41.04 H 2.15 N 5.98 S 13.69

Gef.: C 40.90 H 2.31 N 5.85 S 13.50

N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-p-toluylamid (18b)



Aus 17.8 g (100 mMol) N-p-Toluylisothiocyanat in 150 ml CCl₄ und 7.1 g (100 mMol) Chlor analog 18 a. Nach etwa

2 Monaten erhält man nach dem Umkristallisieren aus wenig abs. Petroläther (Siedebereich $40^{\circ} - 60^{\circ}$) weiße Kristallnadeln, die bei $96^{\circ} - 98^{\circ}$ schmelzen.

Ausbeute: 15.7 g (63 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_7Cl_2NOS$ (249.0)

5.731 mg Substanz: 9.158 mg CO_2 und 1.567 mg H_2O

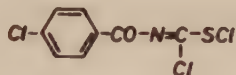
3.859 mg Substanz: 0.214 ml N_2 bei $29.2^{\circ} C$ und 727.5 Torr

17.09 mg Substanz: 7.05 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 43.77 H 2.83 N 5.62 S 12.88

Gef.: C 43.60 H 3.06 N 6.01 S 13.23

N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-p-chlor-benzamid (18c)



Aus 20.2 g (120 mMol) N-p-Chlor-benzoylisothiocyanat und 7.3 g (120 mMol) Chlor analog 18 a. Nach mehreren Wochen kristallisiert eine farblose Substanz aus, die aus Petroläther (Siedeber. $40^{\circ} - 60^{\circ}$) umkristallisiert wird und bei $114^{\circ} - 116^{\circ}$ schmilzt²³⁾.

Ausbeute: 19.3 g (70 % d.Th.)

Analyse: $C_8H_4Cl_3NOS$ (268.6)

4.822 mg Substanz: 6.371 mg CO_2 und 0.692 mg H_2O

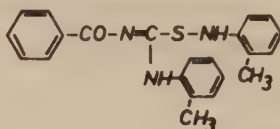
3.580 mg Substanz: 0.174 ml N_2 bei $27.0^{\circ} C$ und 735.5 Torr

10.95 mg Substanz: 3.90 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 35.78 H 1.50 N 5.22 S 11.94

Gef.: C 36.05 H 1.61 N 5.35 S 11.42

N-Benzoyl-N'-o-tolyl-S-o-toluidino-isothioharnstoff (19a)



2.34 g (10 mMol) N-(C-Chlor-S-chlormercapto-methylen)-benzamid werden in 50 ml abs. Benzol gelöst und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 4.29 g (40 mMol) o-Toluidin in 10 ml abs. Benzol versetzt. Bei Raumtemperatur wird 6 Stunden gerührt, der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach kurzem Stehen in Eis und kann aus Äthanol umkristallisiert werden.

Schmp. $120^{\circ} - 122^{\circ}$, Ausbeute: 3.48 g (93 % d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{21}N_3OS$ (375.5)

6.634 mg Substanz: 17.145 mg CO_2 und 3.490 mg H_2O

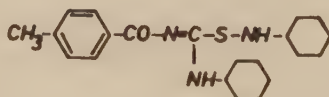
3.857 mg Substanz: 0.390 ml N_2 bei $28.7^{\circ} C$ und 729 Torr

6.80 mg Substanz: 1.90 ml 0.01n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 70.36 H 5.64 N 11.19 S 8.54

Gef.: C 70.53 H 5.89 N 10.97 S 8.96

N-p-Toluyyl-N'-cyclohexyl-S-cyclohexylamino-isothioharnstoff (19b)



Aus 1.25 g (5 mMol) N-(C-Chlor-S-chlormercaptomethylen)-p-toluyylamid und 1.98 g (20 mMol) Cyclohexylamin analog 19a.

Schmp. 206° - 208° , (aus Acetonitril)

Ausbeute: 1.55 g (83 % d.Th.)

Analyse: $C_{21}H_{31}N_3OS$ (373.6)

5.020 mg Substanz: 12.348 mg CO_2 und 7.536 mg H_2O

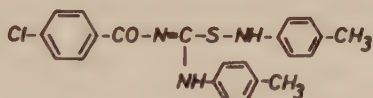
6.003 mg Substanz: 0.624 ml N_2 bei $28.3^{\circ}C$ und 724 Torr

15.57 mg Substanz: 4.26 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 67.51 H 8.37 N 11.25 S 8.58

Gef.: C 67.13 H 8.40 N 11.22 S 8.77

N-p-Chlorbenzoyl-N'-p-tolyl-S-p-toluidino-isothio-
harnstoff (19c)



Aus 1.34 g (5 mMol) N-C-(Chlor-S-chlormercaptomethylen)-
p-chlor-benzamid und 2.14 g (20 mMol) p-Toluidin
analog 19 a.

Schmp. 215° - 217° , (aus Acetonitril)

Ausbeute: 1.85 g (90 % d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{20}ClN_3OS$ (409.9)

2.480 mg Substanz: 5.828 mg CO_2 und 2.216 mg H_2O

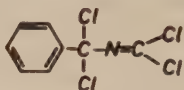
3.146 mg Substanz: 0.286 ml N_2 bei $28.0^{\circ}C$ und 737 Torr

18.85 mg Substanz: 5.00 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 64.46 H 4.92 N 10.25 S 8.65

Gef.: C 64.14 H 5.00 N 10.00 S 8.50

N-Dichlormethylen- α,α -dichlorbenzamid (20)



4.04 g (20 mMol) N-Dichlormethylen-benzamid und 8.32 g (40 mMol) Phosphorpentachlorid werden in 30 ml wasserfreiem Chlorbenzol 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Das überschüssige PCl_5 wird abfiltriert, das Chlorbenzol im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Beim Sdp._{0.025} $85^\circ - 90^\circ$ geht eine klare, farblose Flüssigkeit über, die im Kühlschrank kristallin erstarrt. Nach dem Waschen mit Petroläther schmilzt die Substanz bei 58° .

Ausbeute: 3.7 g (72 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_4\text{N}$ (257.0)

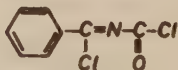
3.604 mg Substanz: 4.966 mg CO_2 und 0.651 mg H_2O

5.765 mg Substanz: 0.280 ml N_2 bei 27.9°C und 737 Torr

Ber.: C 37.39 H 1.96 N 5.45

Gef.: C 37.60 H 2.02 N 5.34

α -Phenyl- α -chloralkyliden-carbaminsäurechlorid (21b)



4.40 g (30 mMol) Benzoylisocyanat und 25.0 g (120 mMol) Phosphorpentachlorid werden in 50 ml wasserfreiem Chlorbenzol 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen

des überschüssigen PCl_5 und des Chlorbenzols wird im Vakuum destilliert. Nach zweimaligem Destillieren geht die klare farblose Flüssigkeit beim Sdp._{0.02} $75^\circ - 80^\circ$ über.

Ausbeute: 5.0 g (83 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ (202.0)

5.111 mg Substanz: 8.914 mg CO_2 und 1.064 mg H_2O

4.090 mg Substanz: 0.259 ml N_2 bei 28.8°C und 742 Torr

Ber.: C 47.56 H 2.50 N 6.93

Gef.: C 47.60 H 2.33 N 6.99

α -Phenyl- α - chloralkyliden-carbaminsäurechlorid aus
Benzyl-isocyanat und Chlor¹⁹⁾

13.3 g (100 mMol) Benzylisocyanat werden in 100 ml Tetra-
chlorkohlenstoff gelöst und unter Bestrahlung mit einer
UV-Lampe (Labortauchlampe PL 368, Original Hanau, Wellen-
länge 254 m μ) wird 1 1/2 Stunden bei Raumtemperatur
Chlor eingeleitet. Anschließend wird auf 40°C erwärmt
und weitere 2 1/2 Stunden Chlor eingeleitet. Nach dem
Entfernen des Lösungsmittels wird destilliert.

Sdp._{0.01} $65^\circ - 70^\circ$

Ausbeute: 17.1 g (84 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_2\text{NO}$ (202.0)

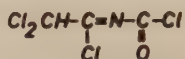
4.410 mg Substanz: 7.646 mg CO_2 und 0.877 ml H_2O

4.170 mg Substanz: 0.260 ml N_2 bei 27.8°C und 737 Torr

Ber.: C 47.56 H 2.50 N 6.93

Gef.: C 47.32 H 2.23 N 6.86

N-(1.2.2-Trichlor-äthyliden)-carbaminsäurechlorid (23a)



Aus 28.5 g (186 mMol) Dichloracetylisocyanat und 38.7 g (186 mMol) Phosphorpentachlorid analog 21. b.

Sdp.₁₁ 57° - 58° Ausbeute: 28.5 g (73 % d.Th.)

Analyse: C₃HCl₄NO (208.9)

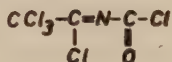
4.363 mg Substanz: 2.763 mg CO₂ und 0.196 mg H₂O

4.634 mg Substanz: 0.284 ml N₂ bei 33.7° C und 737 Torr

Ber.: C 17.25 H 0.48 N 6.71

Gef.: C 17.28 H 0.50 N 6.61

N-(1.2.2.2-Tetrachlor-äthyliden)-carbaminsäurechlorid (23b)



Aus 26.7 g (142 mMol) Trichloracetylisocyanat und 29.5 g (142 mMol) Phosphorpentachlorid analog 21. b.

Sdp.₁₁ 68° - 69° Ausbeute: 21.6 g (62 % d.Th.)

Analyse: C₃Cl₅NO (243.3)

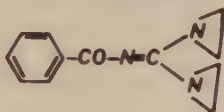
5.567 mg Substanz: 2.898 mg CO₂ und 0.0 mg H₂O

5.003 mg Substanz: 0.250 ml N₂ bei 26.4° C und 736 Torr

Ber.: C 14.81 H 0.0 N 5.75

Gef.: C 14.21 H 0.0 N 5.49

N-(Bis-äthylenimino-methylen)-benzamid (27a)



Zu 0.86 g (20 mMol) Äthylenimin in 10 ml Benzol werden 0.80 g (20 mMol) fein gepulvertes Natriumhydroxid gegeben und anschließend 2.02 g (10 mMol) N-Dichlormethylenbenzamid in 10 ml Benzol unter Rührung und Eiskühlung zugetropft. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird aus Äther umkristallisiert und schmilzt bei $119^{\circ} - 121^{\circ}$.

Ausbeute: 1.9 g (88 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{13}N_3O$ (215.3)

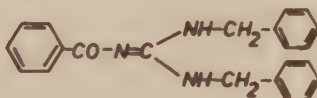
3.465 mg Substanz: 8.401 mg CO_2 und 1.880 mg H_2O

4.375 mg Substanz: 0.760 ml N_2 bei $29.3^{\circ} C$ und 744.5 Torr

Ber.: C 66.94 H 6.09 N 19.52

Gef.: C 66.16 H 6.07 N 19.21

N-(Bis-benzylamino-methylen)-benzamid (27b)



Zu 4.29 g (40 mMol) Benzylamin in 10 ml abscl. Benzol werden bei Raumtemperatur unter Rühren 2.02 g (10 mMol) N-Dichlormethylenbenzamid getropft, wobei starke Erwärmung eintritt und Benzylammoniumchlorid ausfällt. Nach

4-stündigem Rühren wird der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Das kristalline Rohprodukt wird aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp. $133^{\circ} - 135^{\circ}$, Ausbeute: 3.1 g (90 % d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{21}N_3O$ (343.4)

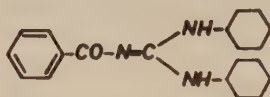
4.041 mg Substanz: 11.42 mg CO_2 und 2.23 mg H_2O

3.459 mg Substanz: 0.385 ml N_2 bei $27.2^{\circ} C$ und 737.5 Torr

Ber.: C 76.94 H 6.16 N 12.24

Gef.: C 77.12 H 6.18 N 12.28

N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-benzamid (27 c)



Aus 3.97 g (40 mMol) Cyclohexylamin und 2.02 g (10 mMol)

N-Dichlor-methylen-benzamid analog 27b.

Schmp. $156^{\circ} - 157^{\circ}$ (aus Äthanol),

Ausbeute: 3.1 g (95 % d.Th.)

Analyse: $C_{20}H_{29}N_3O$ (327.5)

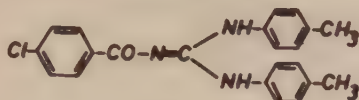
4.117 mg Substanz: 11.03 mg CO_2 und 3.17 mg H_2O

2.959 mg Substanz: 0.352 ml N_2 bei $27.1^{\circ} C$ und 737.5 Torr

Ber.: C 73.35 H 8.93 N 12.83

Gef.: C 73.11 H 8.62 N 13.13

N-(Bis-p-toluidino-methylen)-p-chlor-benzamid (27d)



Aus 4.29 g (40 mMol) p-Toluidin und 2.36 g (10 mMol)

N-Dichlormethylen-p-chlorbenzamid analog 27 b.

Schmp. 143° - 144° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.91 g (77 % d.Th.)

Analyse: C₂₂H₂₀ClN₃O (377.9)

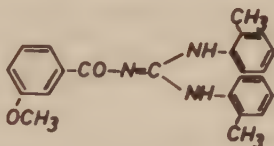
2.974 mg Substanz: 7.601 mg CO₂ und 1.434 mg H₂O

4.199 mg Substanz: 0.418 ml N₂ bei 26.4° C und 737.5 Torr

Ber.: C 69.92 H 5.33 N 11.12

Gef.: C 69.75 H 5.40 N 11.02

N-(Bis-o-toluidino-methylen)-m-methoxy-benzamid (27e)



Aus 4.29 g (40 mMol) o-Toluidin und 2.33 g (10 mMol)

N-Dichlormethylen-m-methoxy-benzamid analog 27 b.

Schmp.: 106.5° - 107.5° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.0 g (80 % d.Th.)

Analyse: C₂₃H₂₃N₃O₂ (373.5)

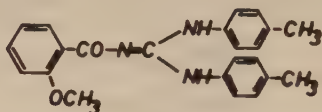
3.528 mg Substanz: 10.421 mg CO₂ und 1.899 mg H₂O

3.858 mg Substanz: 0.399 ml N₂ bei 26.1° C und 722.5 Torr

Ber.: C 73.96 H 6.21 N 11.26

Gef.: C 73.73 H 6.02 N 11.23

N-(Bis-p-toluidino-methylen)-o-methoxy-benzamid (27f)



Aus 4.29 g (40 mMol) p-Toluidin und 2.33 g (10 mMol)

N-Dichlormethylen-o-methoxybenzamid analog 27 b.

Schmp. 159° - 160°, (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.1 g (83 % d.Th.)

Analyse: C₂₃H₂₃N₃O₂ (373.5)

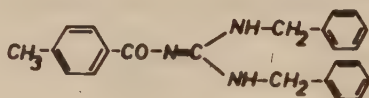
2.295 mg Substanz: 6.174 mg CO₂ und 1.312 mg H₂O

3.834 mg Substanz: 0.394 ml N₂ bei 26.1° C und 718.5 Torr

Ber.: C 73.96 H 6.21 N 11.26

Gef.: C 73.41 H 6.40 N 11.09

N-(Bis-benzylamino-methylen)-p-toluylamid (27 g)



Aus 4.29 g (40 mMol) Benzylamin und 2.17 g (10 mMol)

N-Dichlormethylen-p-toluylamid analog 27 b.

Schmp. 129° - 131° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.9 g (81 % d.Th.)

Analyse: C₂₃H₂₃N₃O (357.5)

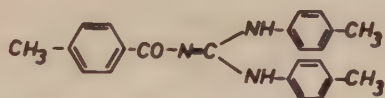
4.445 mg Substanz: 12.53 mg CO₂ und 2.68 mg H₂O

4.798 mg Substanz: 0.510 ml N₂ bei 24.0° C und 740 Torr

Ber.: C 77.27 H 6.49 N 11.76

Gef.: C 76.94 H 6.75 N 11.89

N-(Bis-p-toluidino-methylen)-p-toluylamid (27h)



Aus 4.29 g (40 mMol) p-Toluidin und 2.17 g (10 mMol)

N-Dichlormethylen-p-toluylamid analog 27 b.

Schmp. 138° - 139° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.0 g (84 % d.Th.)

Analyse: C₂₃H₂₃N₃O (357.5)

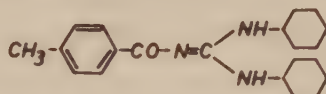
4.197 mg Substanz: 11.86 mg CO₂ und 2.57 mg H₂O

4.916 mg Substanz: 0.518 ml N₂ bei 25.0° C und 739 Torr

Ber.: C 77.27 H 6.49 N 11.76

Gef.: C 77.12 H 6.85 N 11.74

N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-p-toluylamid (27i)



Aus 3.97 g (40 mMol) Cyclohexylamin und 2.17 g (10 mMol)

N-Dichlormethylen-p-toluylamid analog 27 b.

Schmp. 140° - 141° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.85 g (83 % d.Th.)

Analyse: C₂₄H₃₄N₂O (341.5)

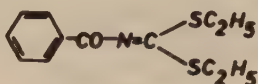
3.997 mg Substanz: 10.700 mg CO₂ und 3.243 mg H₂O

2.956 mg Substanz: 0.338 ml N₂ bei 29.2° C und 726.5 Torr

Ber.: C 73.86 H 9.15 N 12.31

Gef.: C 73.05 H 9.08 N 12.35

N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamid (17)



Zu 1.24 g (20 mMol) Äthylmercaptan in 10 ml Benzol werden 0.8 g (20 mMol) fein gepulvertes Natriumhydroxid gegeben und anschließend 2.02 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzamid unter Rühren zugetropft; anschließend wird 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses Öl zurück, das im Vakuum destilliert wird.

Sdp._{0.02} 170° - 175°,

Ausbeute: 1.9 g (75 % d.Th.) (Lit.: Kp₁₇ = 220-221)⁷²⁾

Analyse: C₁₂H₁₅NOS₂ (253.4)

3.967 mg Substanz: 8.276 mg CO₂ und 2.053 mg H₂O

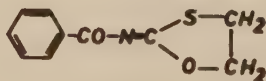
5.047 mg Substanz: 0.244 ml N₂ bei 27.3° C und 751 Torr

8.76 mg Substanz: 6.85 ml 0.01 n₁ Ba(ClO₄)₂

Ber.: C 56.87 H 5.97 N 5.53 S 25.31

Gef.: C 56.93 H 5.79 N 5.43 S 25.07

2-Benzoylimino-1.3-oxthiolan (28a)



Die Lösung von 3.03 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-benzamid in 5 ml Essigsäureäthylester und die Lösung

72) H.L.Wheeler, H.F.Merriam, J.Amer.chem.Soc.
23, 292 (1901)

von 1.17 g (15 mMol) 2-Mercaptoäthanol in 5 ml Essigsäureäthylester werden gemischt und zu einer eisgekühlten Mischung von 10 ml Pyridin und 10 ml Essigsäureäthylester getropft. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur bringt man den ausgefallenen Niederschlag von Pyridinhydrochlorid mit 20 ml H₂O in Lösung und trennt die Schichten im Scheidetrichter. Nach 3-maligem Waschen mit Wasser wird die org. Phase über Na₂SO₄ einige Zeit getrocknet und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel verdampft. Der kristalline Rückstand wird aus Toluol/Petroläther umkristallisiert und schmilzt bei 52° - 53°.

Ausbeute: 2.4 g (77 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₉NO₂S (207.3)

2.788 mg Substanz: 5.874 mg CO₂ und 1.116 mg H₂O

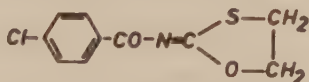
2.675 mg Substanz: 0.171 ml N₂ bei 29.6° C und 732 Torr

12.55 mg Substanz: 7.95 ml 0.01n Ba(ClO₄)₂

Ber.: C 57.94 H 4.38 N 6.76 S 15.47

Gef.: C 57.50 H 4.48 N 6.95 S 16.07

2-(p-Chlor-benzoylimino)-1,3-oxthiolan (28b)



Aus 2.36 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-Chlorbenzamid und 0.78 g (10 mMol) 2-Mercaptoäthanol wie vorstehend beschrieben.

Schmp. 135° - 136.5° (aus Äthanol)

Ausbeute: 1.93 g (80 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_8ClNO_2S$ (241.7)

3.866 mg Substanz: 7.074 mg CO_2 und 1.180 mg H_2O

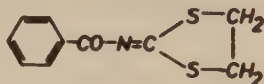
4.581 mg Substanz: 0.231 ml N_2 bei $26.4^{\circ}C$ und 736.5 Torr

18.42 mg Substanz: 7.85 ml 0.01n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 49.69 H 3.34 N 5.80 S 13.27

Gef.: C 49.93 H 3.42 N 5.57 S 13.66

2-Benzoylimino-1,3-dithiolan (29)



Zu 0.94 g (10 mMol) 1,2-Äthandithiol in 10 ml wasserfreiem Toluol und 0.8 g (20 mMol) gepulvertem Natriumhydroxid läßt man unter Rühren 2.02 g (10 mMol) N-Dichlormethylenbenzamid zutropfen und erhitzt 2 Stunden zum Sieden.

Nach Entfernen des Niederschlages und des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das im Vakuum kristallisiert.

Schmp. 74° (aus Äther), Ausbeute: 2.1 g (94 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_9NOS_2$ (223.2)

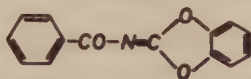
3.656 mg Substanz: 7.130 mg CO_2 und 1.369 mg H_2O

4.001 mg Substanz: 0.223 ml N_2 bei $26.6^{\circ}C$ und 737.5 Torr

Ber.: C 53.79 H 4.52 N 6.27

Gef.: C 53.22 H 4.19 N 6.16

2-Benzoylimino-1.3-benzodioxol (30)



Aus 1.10 g (10 mMol) Brenzkatechin, 0.8 g (20 mMol) gepulvertem Natriumhydroxid und 2.02 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzamid analog 29.

Schmp. 135° - 137° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.11 g (88 % d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_9NO_3$ (239.2)

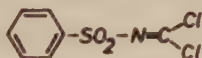
4.327 mg Substanz: 11.125 mg CO_2 und 3.092 mg H_2O

2.850 mg Substanz: 0.151 ml N_2 bei $28.1^{\circ} C$ und 737 Torr

Ber.: C 70.29 H 3.80 N 5.86

Gef.: C 70.12 H 3.99 N 5.83

N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid (32a)



In eine Lösung von 13.5 g (50 mMol) N-(Bis-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff wird unter zeitweiligem Kühlen und Rühren etwa 1 Stunde Chlor eingeleitet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl destilliert.

Sdp._{0.01} 110° - 112° , Ausbeute: 7.7 g (63 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_5Cl_2NO_2S$ (238.1)

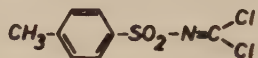
4.088 mg Substanz: 5.347 mg CO₂ und 0.789 mg H₂O

7.076 mg Substanz: 0.383 ml N₂ bei 27.7° C und 717.5 Torr

Ber.: C 35.30 H 2.12 N 5.89

Gef.: C 35.69 H 2.08 N 5.80

N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid (32b)



Aus 13.8 g (50 mMol) N-(Bis-methylmercaptomethylen)-
p-toluolsulfonamid analog 32 a.

Bei 116° - 118° und 0.01 Torr geht eine farblose Flüssig-
keit über, die beim Erkalten kristallin erstarrt.

Schmp. 83° - 85° (aus Petroläther)

Ausbeute: 9.3 g (73 % d.Th.)

Analyse: C₈H₇Cl₂NO₂S (252.1)

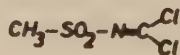
5.110 mg Substanz: 7.074 mg CO₂ und 1.239 mg H₂O

5.514 mg Substanz: 0.282 ml N₂ bei 28.1° C und 722.5 Torr

Ber.: C 38.11 H 2.80 N 5.56

Gef.: C 37.78 H 2.71 N 5.51

N-Dichlormethylen-methylsulfonamid (32c)



Aus 9.9 g (50 mMol) N-(Bis-methylmercaptomethylen)-
methylsulfonamid analog 32 a.

Kristalline Substanz vom Schmp. 79° - 80° (aus Petroläther)

Ausbeute: 7.2 g (82 % d.Th.)

Analyse: $C_2H_3Cl_2NO_2S$ (176.0)

3.418 mg Substanz: 1.664 mg CO_2 und 0.554 mg H_2O

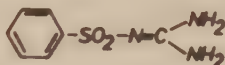
3.650 mg Substanz: 0.260 ml N_2 bei $27.2^{\circ}C$ und 740.5 Torr

14.28 mg Substanz: 8.05 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 13.65 H 1.72 N 7.96 S 18.22

Gef.: C 13.29 H 1.81 N 7.89 S 18.07

N-(Bis-diamino-methylen)-benzolsulfonamid (35a)



50.0 g (190 mmol) N-(Bis-methylmercaptomethylen)-benzolsulfonamid werden in 250 ml 2-Methoxyäthanol gelöst.

Unter Rühren und Erhitzen zum Rückfluß wird 10 Stunden lang gasförmiger Ammoniak eingeleitet, der zuvor über Natronkalk und Calciumchlorid getrocknet wird. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt eine kristalline Substanz zurück, die aus Acetonitril umkristallisiert wird und bei 224° - 225° schmilzt.

Ausbeute: 26.0 g (68 % d.Th.)

Analyse: $C_7H_9N_3O_2S$ (199.2)

4.886 mg Substanz: 7.522 mg CO_2 und 2.080 mg H_2O

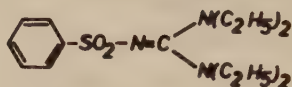
3.728 mg Substanz: 0.700 ml N_2 bei $26.6^{\circ}C$ und 736 Torr

13.57 mg Substanz: 7.10 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 42.21 H 4.55 N 21.09 S 16.09

Gef.: C 42.01 H 4.76 N 20.72 S 16.78

N-(Bis-diäthylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35 b)



Zu 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid in 10 ml wasserfreiem Benzol werden unter Rühren und Eiskühlung 2.93g(40 mMol) Diäthylamin in 10 ml wasserfreiem Benzol langsam zugegeben. Nach Abfiltrieren des gebildeten Diäthylammoniumchlorids wird das Lösungsmittel entfernt; das zurückbleibende Öl kristallisiert nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank.

Schmp. 70° - 71° (aus Ligroin)

Ausbeute: 2.88 g (92 % d.Th.)

Analyse: C₁₅H₂₅N₃O₂S (311.5)

4.156 mg Substanz: 8.776 mg CO₂ und 2.988 mg H₂O

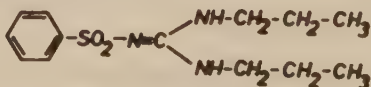
4.786 mg Substanz: 0.602 ml N₂ bei 28,5° C und 740 Torr

8.024 mg Substanz: 2.51 ml n/50 Jodlösung

Ber.: C 57.73 H 8.09 N 13.49 S 10.30

Gef.: C 57.63 H 8.04 N 13.87 S 10.03

N-(Bis-propylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35 c)



Zu 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und 2.36 g (40 mMol) n-Propylamin analog 35 b.

Schmp. 98° - 99° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.63 g (93 % d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{21}N_3O_2S$ (283.4)

3.654 mg Substanz: 7.318 mg CO_2 und 2.386 mg H_2O

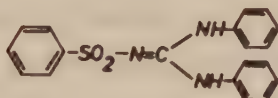
3.631 mg Substanz: 0.482 ml N_2 bei 27.4° C und 729 Torr

11.20 mg Substanz: 4.07 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 55.10 H 7.47 N 14.83 S 11.31

Gef.: C 54.65 H 7.31 N 14.47 S 11.65

N-(Bis-anilino-methylen)-benzolsulfonamid (35d)



Aus 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid
und 3.72 g (40 mMol) Anilin analog 35 b.

Schmp. 119° - 120° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.33 g (95 % d.Th.)

Analyse: $C_{19}H_{17}N_3O_2S$ (351.4)

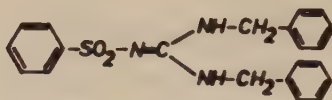
4.015 mg Substanz: 9.53 mg CO_2 und 1.71 mg H_2O

5.329 mg Substanz: 0.564 ml N_2 bei 24.0° C und 739 Torr

6.368 mg Substanz: 1.84 ml n/50 Jodlösung

Ber.: C 64.93 H 4.88 N 11.95 S 9.13

Gef.: C 64.78 H 4.77 N 11.82 S 9.26

N-(Bis-benzylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35e)

Aus 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid

und 4.29 g (40 mMol) Benzylamin analog 35 b.

Schmp. 134° - 135° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.60 g (95 % d.Th.)

Analyse: C₂₁H₂₁N₃O₂S (379.5)

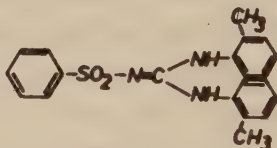
4.081 mg Substanz: 9.94 mg CO₂ und 2.03 mg H₂O

2.962 mg Substanz: 0.294 ml N₂ bei 28.2° C und 744.5 Torr

5.807 mg Substanz: 1.49 ml n/50 Jodlösung

Ber.: C 66.46 H 5.58 N 11.08 S 8.45

Gef.: C 66.47 H 5.57 N 11.02 S 8.22

N-(Bis-o-toluidino-methylen)-benzolsulfonamid (35f)

Aus 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid

und 4.29 g (40 mMol) o-Toluidin, wie vorstehend beschrieben.

Schmp. 183° - 184° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.54 g (93 % d.Th.)

Analyse: C₂₁H₂₁N₃O₂S (379.5)

4.131 mg Substanz: 10.03 mg CO₂ und 2.05 mg H₂O

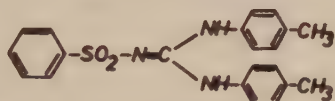
4.513 mg Substanz: 0.444 ml N₂ bei 27.7° C und 744 Torr

6.318 mg Substanz: 1.62 ml n/50 Jodlösung

Ber.: C 66.46 H 5.58 N 11.08 S 8.45

Gef.: C 66.26 H 5.55 N 10.93 S 8.22

N-(Bis-p-toluidino-methylen)-benzolsulfonamid (35g)



Aus 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid
und 4.29 g (40 mMol) p-Toluidin analog 35 b.

Schmp. 129° - 130° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.61 g (95 % d.Th.)

Analyse: C₂₁H₂₁N₃O₂S (379.5)

4.201 mg Substanz: 10.244 mg CO₂ und 1.99 mg H₂O

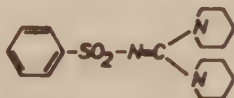
3.167 mg Substanz: 0.319 ml N₂ bei 28.5° C und 732 Torr

17.00 mg Substanz: 4.35 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 66.46 H 5.58 N 11.08 S 8.45

Gef.: C 66.55 H 5.30 N 11.00 S 8.20

N-(Bis-piperidino-methylen)-benzolsulfonamid (35h)



Zu 1.19 g (5 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid
in 10 ml wasserfreiem Benzol und 0.4 g (10 mMol) fein

gepulvertem Natriumhydroxid wird eine Lösung von 0.85 g (10 mMol) Piperidin in 10 ml wasserfreiem Benzol unter Rühren langsam zugetropft, wobei starke Erwärmung auftritt. Anschließend wird noch 2 1/2 Stunden zum Sieden erhitzt, dann vom Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert im Kühlschrank und wird aus Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. $101^{\circ} - 102^{\circ}$, Ausbeute: 1.6 g (95 % d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{25}N_3O_2S$ (335.5)

3.738 mg Substanz: 8.282 mg CO_2 und 2.430 mg H_2O

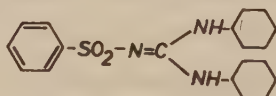
2.610 mg Substanz: 0.292 ml N_2 bei $28.6^{\circ} C$ und 724.5 Torr

24.47 mg Substanz: 7.05 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 60.86 H 7.51 N 12.52 S 9.55

Gef.: C 60.46 H 7.28 N 12.07 S 9.23

N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-benzolsulfonamid (35i)



Aus 2.38 (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und 3.96 g (40 mMol) Cyclohexylamin analog 35 b.

Schmp. $174^{\circ} - 175^{\circ}$ (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.4 g (66 % d.Th.)

Analyse: $C_{19}H_{29}N_3O_2S$ (363.5)

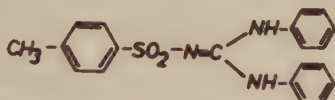
5.000 mg Substanz: 11.512 mg CO_2 und 7.283 mg H_2O

3.091 mg Substanz: 0.313 ml N_2 bei $24.0^{\circ} C$ und 754 Torr

Ber.: C 62.78 H 8.04 N 11.56

Gef.: C 62.83 H 8.15 N 11.54

N-(Bis-anilino-methylen)-p-toluolsulfonamid (35k)



Aus 2.52 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 3.72 g (40 mMol) Anilin analog 35 b.

Schmp. 115° - 116° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.23 g (88 % d.Th.)

Analyse: C₂₀H₁₉N₃O₂S (365.5)

4.201 mg Substanz: 10.08 mg CO₂ und 1.89 mg H₂O

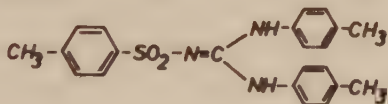
5.118 mg Substanz: 0.517 ml N₂ bei 25.0° C und 763 Torr

6.077 mg Substanz: 1.70 ml n/50 Jodlösung

Ber.: C 65.72 H 5.24 N 11.50 S 8.78

Gef.: C 65.48 H 5.04 N 11.62 S 8.97

N-(Bis-p-toluidino-methylen)-p-toluolsulfonamid (35l)



Aus 2.52 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 4.29 g (40 mMol) p-Toluidin wie vorstehend beschrieben.

Schmp. 147° - 148° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.85 g (98 % d.Th.)

Analyse: C₂₂H₂₃N₃O₂S (393.5)

4.190 mg Substanz: 10.28 mg CO₂ und 2.06 mg H₂O

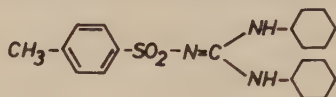
5.037 mg Substanz: 0.477 ml N₂ bei 25.0° C und 739 Torr

16.85 mg Substanz: 4.22 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 67.15 H 5.89 N 10.68 S 8.15

Gef.: C 66.95 H 5.50 N 10.55 S 8.02

N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-p-toluolsulfonamid (35m)



Aus 2.52 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 3.97 g (40 mMol) Cyclohexylamin analog 35 b.

Schmp. 161° - 162° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.19 g (84 % d.Th.)

Analyse: C₂₀H₃₁N₃O₂S (377.6)

4.031 mg Substanz: 9.34 mg CO₂ und 2.91 mg H₂O

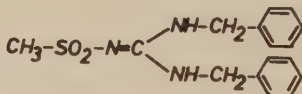
4.942 mg Substanz: 0.477 ml N₂ bei 24.0° C und 740 Torr

15.94 mg Substanz: 4.25 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 63.61 H 8.28 N 11.13 S 8.50

Gef.: C 63.23 H 8.08 N 10.80 S 8.55

N-(Bis-benzylamino-methylen)-methylsulfonamid (35n)



Aus 0.83 g (5 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonamid und 2.14 g (20 mMol) Benzylamin analog 35 b.

Schmp. 111° - 112° (aus Äthanol)

Ausbeute: 1.1 g (73 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{19}N_3O_2S$ (317.4)

4.545 mg Substanz: 10.110 mg CO_2 und 2.438 mg H_2O

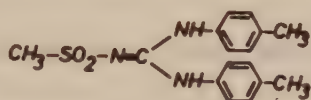
3.792 mg Substanz: 0.463 ml N_2 bei $28.2^\circ C$ und 737 Torr

13.46 mg Substanz: 4.52 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 60.54 H 6.03 N 13.24 S 10.11

Gef.: C 60.71 H 6.03 N 13.42 S 10.74

N-(Bis-p-toluidino-methylen)-methylsulfonamid (35o)



Aus 0.83 g (5 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonamid

und 2.14 g (20 mMol) p-Toluidin analog 35 b.

Schmp. $113^\circ - 114^\circ$ (aus Äthanol)

Ausbeute: 1.0 g (67 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{19}N_3O_2S$ (317.4)

2.956 mg Substanz: 6.505 mg CO_2 und 1.586 mg H_2O

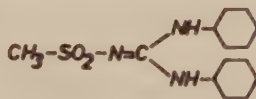
3.743 mg Substanz: 0.453 ml N_2 bei $28.0^\circ C$ und 737 Torr

15.50 mg Substanz: 5.10 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 60.54 H 6.03 N 13.24 S 10.11

Gef.: C 60.05 H 6.04 N 13.31 S 10.55

N-(Bis-cyclohexylamino-methylen)-methylsulfonamid (35p)



Aus 0.83 g (5 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonamid

und 1.98 g (20 mMol) Cyclohexylamin analog 35 b.

Schmp. $87.5^{\circ} - 88.5^{\circ}$ (aus Ligroin)

Ausbeute: 0.95 g (67 % d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{27}N_3O_2S$ (301.5)

3.175 mg Substanz: 6.462 mg CO_2 und 2.593 mg H_2O

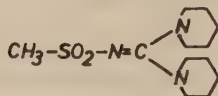
2.775 mg Substanz: 0.355 ml N_2 bei $27.0^{\circ} C$ und 733 Torr

10.70 mg Substanz: 3.57 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 55.77 H 9.03 N 13.94 S 10.64

Gef.: C 55.55 H 9.14 N 14.04 S 11.25

N-(Bis-piperidino-methylen)-methylsulfonamid (35q)



Aus 0.83 g (5 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonamid
und 1.70 g (20 mMol) Piperidin analog 35 b.

Schmp. $146.5^{\circ} - 147.5^{\circ}$ (aus Isopropanol)

Ausbeute: 0.8 g (62 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{23}N_3O_2S$ (273.4)

3.127 mg Substanz: 5.955 mg CO_2 und 2.351 mg H_2O

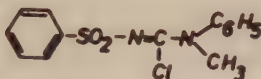
3.591 mg Substanz: 0.511 ml N_2 bei $27.2^{\circ} C$ und 733.5 Torr

13.50 mg Substanz: 5.11 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 52.71 H 8.48 N 15.37 S 11.73

Gef.: C 51.97 H 8.41 N 15.62 S 12.17

N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-
formamidin (36a)



Zu 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid in 20 ml wasserfreiem Benzol wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.14 g (20 mMol) N-Methylanilin in 20 ml wasserfreiem Benzol langsam zugetropft. Hierbei tritt gelinde Erwärmung auf; gleichzeitig scheidet sich N-Methylanilin-hydrochlorid ab. Nach 4-stündigem Rühren wird der Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel abgezogen. Der kristalline Rückstand wird aus Äthanol umkristallisiert und schmilzt bei 111° - 112°.

Ausbeute: 2.92 g (94 % d.Th.)

Analyse: C₁₄H₁₃ClN₂O₂S (308.8)

2.817 mg Substanz: 5.622 mg CO₂ und 1.103 mg H₂O

3.242 mg Substanz: 0.263 ml N₂ bei 29.1° C und 740 Torr

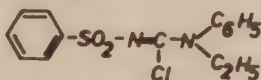
12.15 mg Substanz: 3.85 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

20.11 mg Substanz: 3.20 ml n/50 AgNO₃-Lösung

Ber.: C 54.45 H 4.24 N 9.08 S 10.39 Cl 11.48

Gef.: C 54.46 H 4.38 N 8.92 S 10.16 Cl 11.28

N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-äthyl-N'-phenyl-formamidin (36b)



Aus 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid

und 2.42 g (20 mMol) N-Äthylanilin analog 36 a.

Schmp. 88° - 89° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.9 g (90 % d.Th.)

Analyse: C₁₅H₁₅ClN₂O₂S (322.8)

4.323 mg Substanz: 8.85 mg CO₂ und 1.79 mg H₂O

3.336 mg Substanz: 0.263 ml N₂ bei 26.4° C und 733.5 Torr

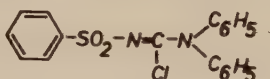
20.10 mg Substanz: 6.30 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

21.03 mg Substanz: 3.33 ml n/50 AgNO₃-Lösung

Ber.: C 55.80 H 4.68 N 8.68 S 9.94 Cl 10.98

Gef.: C 55.87 H 4.63 N 8.68 S 10.05 Cl 11.23

N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-diphenyl-formamidin (36c)



Aus 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid

und 3.38 g (20 mMol) Diphenylamin analog 36 a.

Schmp. 193° - 195° (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.3 g (89 % d.Th.)

Analyse: C₁₉H₁₅ClN₂O₂S (370.9)

4.402 mg Substanz: 9.96 mg CO₂ und 1.64 mg H₂O

3.540 mg Substanz: 0.232 ml N₂ bei 26.2° C und 740.5 Torr

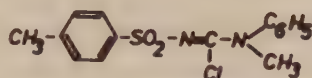
5.071 mg Substanz: 1.43 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

21.28 mg Substanz: 2.90 ml n/50 AgNO₃-Lösung

Ber.: C 61.53 H 4.08 N 7.55 S 8.65 Cl 9.56

Gef.: C 61.75 H 4.17 N 7.29 S 9.04 Cl 9.66

N-p-Toluolsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-
formamidin (36d)



Aus 2.52 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 2.14 g (20 mMol) N-Methylanilin analog 36 a.

Schmp. 137° - 138° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.8 g (86 % d.Th.)

Analyse: C₁₅H₁₅ClN₂O₂S (322.8)

2.859 mg Substanz: 5.792 mg CO₂ und 1.143 mg H₂O

4.160 mg Substanz: 0.327 ml N₂ bei 27.4° C und 735 Torr

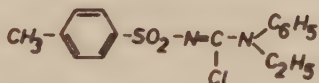
14.72 mg Substanz: 4.70 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

24.36 mg Substanz: 3.71 ml n/50 AgNO₃-Lösung

Ber.: C 55.80 H 4.68 N 8.68 S 9.93 Cl 10.98

Gef.: C 55.29 H 4.47 N 8.64 S 10.24 Cl 10.80

N-p-Toluolsulfonyl-C-chlor-N'-äthyl-N'-phenyl-
formamidin (36e)



Aus 2.52 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 2.42 g (20 mMol) N-Äthylanilin analog 36 a.

Schmp. 132° - 133° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.96 g (93 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{17}ClN_2O_2S$ (336.8)

4.622 mg Substanz: 9.599 mg CO_2 und 2.133 mg H_2O

4.250 mg Substanz: 0.310 ml N_2 bei $27.6^\circ C$ und 733 Torr

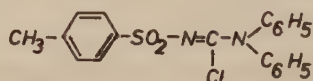
7.824 mg Substanz: 2.32 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

24.71 mg Substanz: 3.61 ml n/50 $AgNO_3$ -Lösung

Ber.: C 57.05 H 5.08 N 8.32 S 9.52 Cl 10.53

Gef.: C 56.67 H 5.17 N 7.99 S 9.51 Cl 10.36

N-p-Toluolsulfonyl-C-chlor-N'-diphenyl-formamidin (36f)



Aus 2.52 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 3.38 g (20 mMol) Diphenylamin analog 36a.

Schmp. $210^\circ - 211^\circ$ (aus Äthanol),

Ausbeute: 3.05 g (79 % d.Th.)

Analyse: $C_{20}H_{17}ClN_2O_2S$ (384.9)

4.498 mg Substanz: 10.19 mg CO_2 und 1.66 mg H_2O

5.542 mg Substanz: 0.360 ml N_2 bei $26.8^\circ C$ und 726.5 Torr

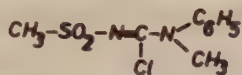
7.176 mg Substanz: 1.82 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

24.19 mg Substanz: 3.06 ml n/50 $AgNO_3$ -Lösung

Ber.: C 62.42 H 4.45 N 7.28 S 8.33 Cl 9.21

Gef.: C 61.82 H 4.13 N 7.07 S 8.13 Cl 8.97

N-Methylsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (36g)



Aus 0.83 g (5 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonamid

und 1.07 g (10 mMol) N-Methylanilin analog 36a.

Schmp. 120° - 122° (aus Tetrachlorkohlenstoff)

Ausbeute: 0.92 g (79 % d.Th.)

Analyse: C₉H₁₁ClN₂O₂S (247.6)

4.794 mg Substanz: 7.730 mg CO₂ und 1.943 mg H₂O

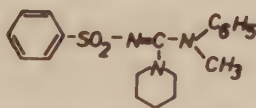
3.245 mg Substanz: 0.328 ml N₂ bei 24.4° C und 732 Torr

14.35 mg Substanz: 5.90 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 44.02 H 4.48 N 11.32 S 12.95

Gef.: C 44.00 H 4.54 N 11.18 S 13.18

N-Benzolsulfonyl-C-(N'-pentacyclomethylen)-N"-methyl-N"-phenyl-formamidin (39)



1.54 g (5 mMol) N-Benzolsulfonyl-C-chlor-N'-methyl-N'-phenyl-formamidin (36a) wird in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.85 g (10 mMol) Piperidin in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran versetzt. Nach 3-stündigem Erhitzen zum Sieden wird der Niederschlag von Piperidinhydrochlorid

und das Lösungsmittel entfernt. Es hinterbleibt ein rötlich gefärbtes Öl, das nach Waschen mit Äther in ein rötliches Pulver übergeht. Zur Reinigung wird es zweimal aus Benzol/Petroläther gefällt und anschließend aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert; die farblosen Kristalle schmelzen bei 134° - 136° .

Ausbeute: 1.63 g (91 % d.Th.)

Analyse: $C_{19}H_{23}N_3O_2S$ (357.5)

5.594 mg Substanz: 12.945 mg CO_2 und 3.136 mg H_2O

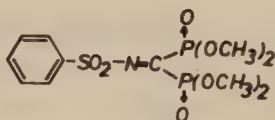
3.583 mg Substanz: 0.379 ml N_2 bei $28.6^{\circ}C$ und 730.5 Torr

11.44 mg Substanz: 3.10 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 63.83 H 6.49 N 11.76 S 8.97

Gef.: C 63.15 H 6.27 N 11.51 S 8.68

N-(Bis-dimethoxyphosphinyl-methylen)-benzolsulfonamid (46a)



Zu 7.1 g (30 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff werden unter Kühlung und Rühren 7.4 g (60 mMol) Trimethylphosphit in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird noch 1 Stunde auf 60° erhitzt und nach dem Abkühlen das Lösungsmittel entfernt; als Rückstand verbleibt ein zähflüssiges, farbloses Öl, das an der Ölpumpe destilliert wird.

Sdp._{0.01} 110° - 112°, Ausbeute: 10.8 g (95 % d.Th.)

Analyse: C₁₁H₁₇NO₈P₂S (385.3)

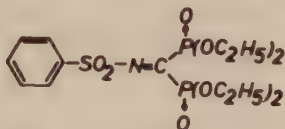
4.302 mg Substanz: 5.391 mg CO₂ und 1.651 mg H₂O

12.26 mg Substanz: 3.74 ml N₂ bei 26.6° C und 730.5 Torr

Ber.: C 34.28 H 4.45 N 3.64

Gef.: C 34.20 H 4.30 N 3.34

N-(Bis-diäthoxyphosphinyl-methylen)-benzolsulfonamid (46b)



Aus 7.14 g (30 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und 9.97 g (60 mMol) Triäthylphosphit analog 46a.

Sdp._{0.01} 120° - 122°, Ausbeute: 12.7 g (96 % d.Th.)

Analyse: C₁₅H₂₅NO₈P₂S (441.4)

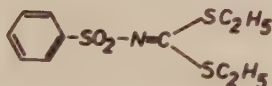
3.148 mg Substanz: 4.642 mg CO₂ und 1.626 mg H₂O

0.929 mg Substanz: 0.028 ml N₂ bei 29.1° C und 724 Torr

Ber.: C 40.81 H 5.71 N 3.18

Gef.: C 40.24 H 5.78 N 3.24

N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid (47)



1.24 g (20 mMol) Äthylmercaptan in 20 ml wasserfreiem

Benzol werden mit 0.8 g (20 mMol) fein gepulvertem

Natriumhydroxid versetzt. Unter Rühren wird eine Lösung von 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid in 10 ml wasserfreiem Benzol zugetropft, anschließend 3 Stunden zum Sieden erhitzt, das Natriumchlorid abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank. Nach dem Umkristallisieren aus Xylol bleiben weiße Kristalle vom Schmp. 90° - 90.5° zurück.

(Lit.: Fp. 90°)⁷³⁾

Ausbeute: 2.43 g (84 % d.Th.)

Analyse: $C_{11}H_{15}NO_2S_3$ (289.4)

4.148 mg Substanz: 7.01 mg CO_2 und 1.95 mg H_2O

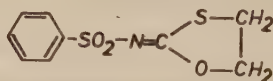
4.025 mg Substanz: 0.186 ml N_2 bei $28.4^{\circ}C$ und 735 Torr

13.05 mg Substanz: 13.25 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 45.65 H 5.22 N 4.84 S 33.24

Gef.: C 46.12 H 5.26 N 5.06 S 32.55

2-Benzolsulfonylimino-1,3-oxthiolan (48a)



Aus 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und 0.78 g (10 mMol) 2-Mercaptoäthanol analog 28a.

Schmp. 89° - 90° (aus Essigsäureäthylester)

Ausbeute: 2.2 g (90 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_9NO_3S_2$ (244.2)

73) Farbenfabriken Bayer AG. (Erf. R.Gompper, R.Wegler, K.Dickore' u. W.Haegeler) v. 27.2.1964, D.A.S. 1.163.802 C.A. 60, 11 956 d (1964)

5.146 mg Substanz: 8.300 mg CO₂ und 1.678 mg H₂O

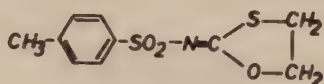
4.196 mg Substanz: 0.224 ml N₂ bei 27.6° C und 721.5 Torr

11.38 mg Substanz: 9.43 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 44.62 H 3.72 N 5.74 S 26.26

Gef.: C 44.02 H 3.65 N 5.76 S 26.57

2-(p-Toluolsulfonylimino)-1,3-oxthiolan (48b)



Aus 2.52 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 0.78 g (10 mMol) 2-Mercaptoäthanol analog 28 a.

Schmp. 130° - 132° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.2 g (85 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₁NO₃S₂ (257.3)

5.199 mg Substanz: 8.848 mg CO₂ und 2.050 mg H₂O

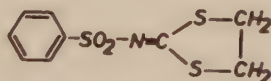
5.494 mg Substanz: 0.280 ml N₂ bei 27.1° C und 730 Torr

11.40 mg Substanz: 8.88 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 46.68 H 4.30 N 5.44 S 24.92

Gef.: C 46.44 H 4.41 N 5.56 S 24.97

2-Benzolsulfonylimino-1,3-dithiolan (49)



Aus 0.94 g (10 mMol) 1,2-Äthandithiol, 0.8 g (20 mMol)

Natriumhydroxid und 2.38 g (10 mMol) N-Dichlormethylenbenzolsulfonamid analog 29.

Schmp. $111^{\circ} - 113^{\circ}$ (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.23 g (85 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_9NO_2S_3$ (260.3)

4.930 mg Substanz: 7.547 mg CO_2 und 1.500 mg H_2O

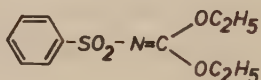
3.190 mg Substanz: 0.155 ml N_2 bei $28.5^{\circ} C$ und 723 Torr

7.40 mg Substanz: 8.65 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 41.87 H 3.49 N 5.39 S 36.96

Gef.: C 41.77 H 3.41 N 5.23 S 37.48

N-(Bis-äthoxy-methylen)-benzolsulfonamid (50)



2.3 g (100 mMol) Na werden in 100 ml absolutem Äthanol gelöst. Nach dem Abkühlen läßt man unter Rühren und

Kühlung mit Eis eine Lösung von 11.9 g (50 mMol)

N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid in 20 ml wasser-freiem Tetrahydrofuran zutropfen. Unter Eiskühlung wird

3 Stunden weitergerührt, dann die gesamte Flüssigkeit

abgezogen. Der Rückstand wird einige Male kräftig mit

Benzol geschüttelt und nach dem Filtrieren verdampft.

Es hinterbleibt ein farbloses, aromatisch riechendes

Öl, das beim Abziehen der letzten Lösungsmittelreste

an der Ölpumpe kristallin erstarrt. Aus sehr wenig

absolutem Äther umkristallisiert, bilden sich farblose

Kristalle, die bei $47^{\circ} - 48^{\circ}$ schmelzen.

Ausbeute: 10.2 g (79 % d.Th.)

Analyse: $C_{11}H_{15}NO_4S$ (257.3)

6.429 mg Substanz: 12.010 mg CO_2 und 3.349 mg H_2O

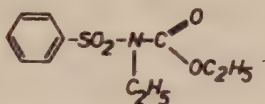
4.604 mg Substanz: 0.236 ml N_2 bei $26.1^\circ C$ und 730 Torr

16.74 mg Substanz: 6.76 ml 0.01 n Ba $(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 51.34 H 5.88 N 5.45 S 12.46

Gef.: C 50.98 H 5.83 N 5.61 S 12.95

N-Benzolsulfonyl-N-äthyl-carbaminsäureäthylester (51)



3.86 g. (15 mMol) N-(Bis-äthoxy-methylen)-benzolsulfonamid (50) werden ohne Lösungsmittel im Ölbad 1 Stunde lang auf $200^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen wird an der Ölpumpe destilliert, wo bei $150^\circ - 155^\circ$ und 0.01 Torr ein farbloses, zähes Öl übergeht.

Ausbeute: 3.2 g (83 % d. Th.)

Analyse: $C_{11}H_{15}NO_4S$ (257.3)

3.293 mg Substanz: 6.249 mg CO_2 und 1.745 mg H_2O

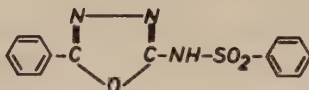
10.45 mg Substanz: 4.25 ml 0.01 n Ba $(ClO_4)_2$ -Lösung

4.394 mg Substanz: 0.240 ml N_2 bei $28.4^\circ C$ und 731 Torr

Ber.: C 51.34 H 5.88 N 5.45 S 12.46

Gef.: C 51.75 H 5.93 N 5.95 S 13.04

2-N-Benzolsulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57a)



3.57 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und 1.36 g (10 mMol) Benzoylhydrazin werden zusammen ohne Lösungsmittel solange erhitzt, bis die Chlorwasserstoffentwicklung beendet und sich eine klare Schmelze gebildet hat. Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen fein verrieben und mit Äther gewaschen; hierbei entsteht ein feines gelbliches Pulver. Nach dem mehrmaligen Umkristallisieren aus Acetonitril schmelzen die farblosen Kristalle bei $227^{\circ} - 229^{\circ}$.

Ausbeute: 2.53 g (84 % d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{11}N_3O_3S$ (301.3)

6.525 mg Substanz: 13.438 mg CO_2 und 2.151 mg H_2O

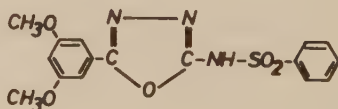
3.598 mg Substanz: 0.457 ml N_2 bei $26.9^{\circ} C$ und 732 Torr

9.24 mg Substanz: 3.20 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 55.80 H 3.68 N 13.95 S 10.64

Gef.: C 56.20 H 3.68 N 13.92 S 11.10

2-N-Benzolsulfonylamino-5-(3'.5'-dimethoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57b)



Aus 3.57 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und 1.97 g (10 mMol) 3.5-Dimethoxy-benzoesäurehydrazid analog 57a.

Schmp.: 222° - 224° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.92 g (81 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{15}N_3O_5S$ (361.4)

6.741 mg Substanz: 13.130 mg CO_2 und 2.528 mg H_2O

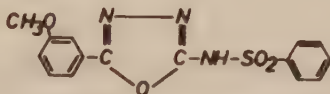
2.688 mg Substanz: 0.285 ml N_2 bei $26.3^{\circ}C$ und 738.5 Torr

15.21 mg Substanz: 4.50 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 53.17 H 4.19 N 11.63 S 8.87

Gef.: C 53.15 H 4.20 N 11.75 S 9.48

2-N-Benzolsulfonylamino-5-(m-methoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57c)



Aus 3.57 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und 1.66 g (10 mMol) m-Methoxy-benzoesäurehydrazid analog 57 a.

Schmp. 191° - 193° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.99 g (90 % d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{13}N_3O_4S$ (331.4)

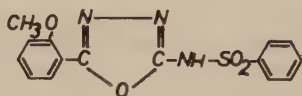
4.088 mg Substanz: 8.185 mg CO_2 und 1.473 mg H_2O

3.520 mg Substanz: 0.402 ml N_2 bei $27.1^{\circ}C$ und 736 Torr

9.20 mg Substanz: 2.95 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 54.36 H 3.96 N 12.68 S 9.68
Gef.: C 54.64 H 4.03 N 12.58 S 10.28

2-N-Benzolsulfonylamino-5-(o-methoxy)-phenyl-1.3.4-
oxdiazol (57d)



Aus 3.57 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid
und 1.66 g (10 mMol) o-Methoxy-benzoesäurehydrazid
analog 57 a.

Schmp. 154° - 156° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 3.03 g (91.5 % d.Th.)

Analyse: C₁₅H₁₃N₃O₄S (331.4)

5.882 mg Substanz: 11.710 mg CO₂ und 2.051 mg H₂O

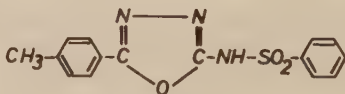
3.315 mg Substanz: 0.386 ml N₂ bei 26.5° C und 729 Torr

10.05 mg Substanz: 3.07 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 54.36 H 3.96 N 12.68 S 9.68

Gef.: C 54.33 H 3.90 N 12.73 S 9.81

2-N-Benzolsulfonylamino-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57e)



Aus 3.57 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid

und 1.50 g (10 mMol) p-Toluylsäurehydrazid analog 57 a.
Schmp. 221° - 222° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.58 g (82 % d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{13}N_3O_3S$ (315.4)

5.312 mg Substanz: 11.058 mg CO_2 und 1.995 mg H_2O

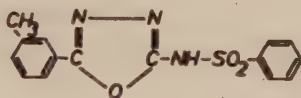
4.111 mg Substanz: 0.495 ml N_2 bei 28.1° C und 735 Torr

14.30 mg Substanz: 4.70 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 57.12 H 4.16 N 13.33 S 10.17

Gef.: C 56.81 H 4.20 N 13.21 S 10.53

2-N-Benzolsulfonylamino-5-m-tolyl-1,3,4-oxdiazol (57f)



Aus 3.57 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid
und 1.50 g (10 mMol) m-Toluylsäurehydrazid analog 57 a.
Schmp. 213° - 215° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.6 g (83 % d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{13}N_3O_3S$ (315.4)

4.201 mg Substanz: 8.763 mg CO_2 und 1.556 mg H_2O

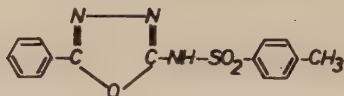
3.553 mg Substanz: 0.427 ml N_2 bei 28.5° C und 738 Torr

11.33 mg Substanz: 3.75 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 57.12 H 4.16 N 13.33 S 10.17

Gef.: C 56.92 H 4.15 N 13.21 S 10.61

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57g)



Aus 3.78 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 1.36 g (10 mMol) Benzoylhydrazin analog 57 a.
Schmp. 235° - 236° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.76 g (87 % d.Th.) (Lit.: Fp. 233-235°)⁴⁵⁾

Analyse: C₁₅H₁₃N₃O₃S (315.4)

3.749 mg Substanz: 7.748 mg CO₂ und 1.397 mg H₂O

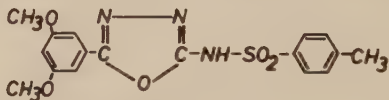
3.700 mg Substanz: 0.448 ml N₂ bei 27.9° C und 741 Torr

14.42 mg Substanz: 4.80 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 57.12 H 4.16 N 13.33 S 10.17

Gef.: C 56.40 H 4.17 N 13.39 S 10.67

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-(3',5'-dimethoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57h)



Aus 3.78 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 1.97 g (10 mMol) 3,5-Dimethoxy-benzoesäurehydrazid analog 57 a.

Schmp. $211^{\circ} - 213^{\circ}$ (aus Acetonitril)

Ausbeute: 3.35 g (89 % d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{17}N_3O_5S$ (375.4)

4.975 mg Substanz: 9.846 mg CO_2 und 2.018 mg H_2O

3.572 mg Substanz: 0.371 ml N_2 bei $27.4^{\circ} C$ und 742.5 Torr

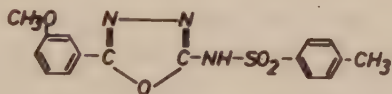
10.94 mg Substanz: 3.15 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 54.39 H 4.56 N 11.20 S 8.54

Gef.: C 54.01 H 4.54 N 11.53 S 9.23

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-(m-methoxy)-phenyl-

1.3.4-oxiazol (57i)



Aus 3.78 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 1.66 g (10 mMol) m-Methoxy-benzoesäurehydrazid analog 57 a.

Schmp. $207^{\circ} - 209^{\circ}$ (aus Acetonitril)

Ausbeute: 3.12 g (90 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{15}N_3O_4S$ (345.4)

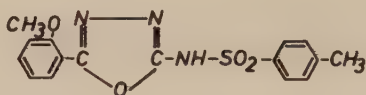
3.684 mg Substanz: 7.474 mg CO_2 und 1.426 mg H_2O .

3.203 mg Substanz: 0.346 ml N_2 bei $24.4^{\circ} C$ und 741.5 Torr

Ber.: C 55.64 H 4.38 N 12.17

Gef.: C 55.36 H 4.33 N 12.10

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-(o-methoxy)-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57k)



Aus 3.78 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 1.66 g (10 mMol) o-Methoxy-benzoesäurehydrazid analog 57a.

Schmp.: 181° - 182° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 3.08 g (89 % d.Th.)

Analyse: C₁₆H₁₅N₃O₄S (345.5)

6.203 mg Substanz: 12.566 mg CO₂ und 2.440 mg H₂O

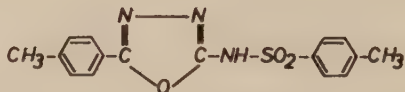
3.792 mg Substanz: 0.425 ml N₂ bei 26.6° C und 729 Torr

11.35 mg Substanz: 3.45 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 55.64 H 4.38 N 12.17 S 9.28

Gef.: C 55.28 H 4.40 N 12.25 S 9.75

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57 l)



Aus 3.78 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 1.50g(10 mMol) p-Toluylsäurehydrazid analog 57a.

Schmp. 222.5° - 224.5° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.69 g (82 % d.Th.) (Lit.: Fp. 221° - 223°)⁴⁵⁾

Analyse: $C_{16}H_{15}N_3O_3S$ (329.4)

4.524 mg Substanz: 9.618 mg CO_2 und 1.846 mg H_2O

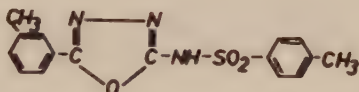
5.197 mg Substanz: 0.598 ml N_2 bei $28.4^\circ C$ und 738.5 Torr

13.43 mg Substanz: 4.22 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 58.34 H 4.59 N 12.75 S 9.74

Gef.: C 58.02 H 4.57 N 12.67 S 10.07

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-m-tolyl-1,3,4-oxdiazol (57m)



Aus 3.78 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid und 1.50 g (10 mMol) m-Toluylsäurehydrazid analog 57a.

Schmp. $203^\circ - 205^\circ$ (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.66 g (81% d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{15}N_3O_3S$ (329.4)

4.908 mg Substanz: 10.514 mg CO_2 und 2.028 mg H_2O

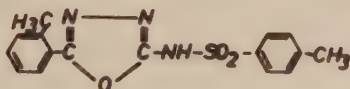
4.522 mg Substanz: 0.527 ml N_2 bei $28.4^\circ C$ und 738.5 Torr

11.62 mg Substanz: 3.70 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 58.34 H 4.59 N 12.75 S 9.74

Gef.: C 58.46 H 4.62 N 12.83 S 10.21

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-o-tolyl-1,3,4-oxdiazol (57n)



Aus 3.78 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-p-toluolsulfonamid

und 1.50 g (10 mMol) o-Toluylsäurehydrazid analog 57 a.

Schmp. $178^{\circ} - 180^{\circ}$ (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.73 g (83 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{15}N_3O_3S$ (329.4)

4.584 mg Substanz: 9.780 mg CO_2 und 1.866 mg H_2O

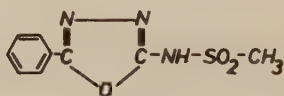
3.819 mg Substanz: 0.443 ml N_2 bei $28.3^{\circ} C$ und 738.5 Torr

11.08 mg Substanz: 3.55 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 58.34 H 4.59 N 12.75 S 9.74

Gef.: C 58.22 H 4.56 N 12.77 S 10.28

2-N-Methylsulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (57o)



Aus 2.64 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonylamid

und 1.36 g (10 mMol) Benzoylhydrazin analog 57 a.

Schmp. $189^{\circ} - 191^{\circ}$ (aus Acetonitril)

Ausbeute: 1.82 g (76 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_9N_3O_3S$ (240.2)

5.078 mg Substanz: 8.377 mg CO_2 und 1.756 mg H_2O

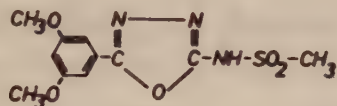
4.235 mg Substanz: 0.674 ml N_2 bei $27.9^{\circ} C$ und 742 Torr

10.89 mg Substanz: 4.75 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 45.38 H 3.78 N 17.50 S 13.35

Gef.: C 45.02 H 3.87 N 17.60 S 13.98

2-N-Methylsulfonylamino-5-(3',5'-dimethoxy)-phenyl-1,3,4-oxdiazol (57p)



Aus 2.64 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonyl-
amid und 1.97 g (10 mMol) 3,5-Dimethoxy-benzoesäure-
hydrazid analog 57 a.

Schmp. 234° - 235° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.25 g (75 % d.Th.)

Analyse: C₁₁H₁₃N₃O₅S (299.3)

5.520 mg Substanz: 9.015 mg CO₂ und 2.155 mg H₂O

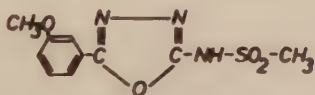
2.910 mg Substanz: 0.371 ml N₂ bei 27.7° C und 738.5 Torr

13.29 mg Substanz: 4.57 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 44.14 H 4.38 N 14.04 S 10.71

Gef.: C 44.57 H 4.37 N 14.06 S 11.02

2-N-Methylsulfonylamino-5-(m-methoxy)-phenyl-1,3,4-oxdiazol (57q)



Aus 2.64 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonyl-
amid und 1.66 g (10 mMol) m-Methoxy-benzoesäurehydrazid
analog 57 a.

Schmp. 189° - 190° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.18 g (81 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_{11}N_3O_4S$ (269.3)

5.425 mg Substanz: 8.830 mg CO_2 und 2.029 mg H_2O

3.124 mg Substanz: 0.439 ml N_2 bei $25.6^{\circ}C$ und 735 Torr

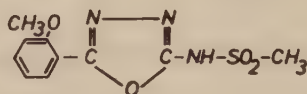
15.62 mg Substanz: 5.88 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 44.60 H 4.12 N 15.60 S 11.91

Gef.: C 44.42 H 4.19 N 15.54 S 12.07

2-N-Methylsulfonylamino-5-(o-methoxy)-phenyl-

1,3,4-oxdiazol (57r)



Aus 2.64 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonamid
und 1.66 g (10 mMol) o-Methoxy-benzoesäurehydrazid
analog 57 a.

Schmp. 154° - 156° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 3.03 g (91 % d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{13}N_3O_4S$ (331.4)

5.882 mg Substanz: 11.710 mg CO_2 und 2.051 mg H_2O

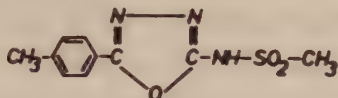
3.315 mg Substanz: 0.386 ml N_2 bei $26.5^{\circ}C$ und 729 Torr

10.05 mg Substanz: 3.07 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 54.36 H 3.96 N 12.68 S 9.68

Gef.: C 54.33 H 3.90 N 12.73 S 9.81

2-N-Methylsulfonylamino-5-p-tolyl-1,3,4-oxdiazol (57s)



Aus 2.64 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonamid
und 1.50 g (10 mMol) p-Toluylsäurehydrazid analog 57 a.
Schmp. 236° - 237° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.07 g (82 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₁N₃O₃S (253.3)

5.867 mg Substanz: 10.181 mg CO₂ und 2.288 mg H₂O

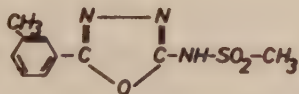
3.203 mg Substanz: 0.494 ml N₂ bei 28.4° C und 738.5 Torr

9.15 mg Substanz: 3.78 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 47.42 H 4.38 N 16.59 S 12.66

Gef.: C 47.35 H 4.36 N 16.97 S 13.24

2-N-Methylsulfonylamino-5-m-tolyl-1,3,4-oxdiazol (57t)



Aus 2.64 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfon-
amid und 1.50 g (10 mMol) m-Toluylsäurehydrazid analog 57a.

Schmp. 185° - 186° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 1.97 g (78 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₁N₃O₃S (253.3)

4.089 mg Substanz: 7.062 mg CO₂ und 1.596 mg H₂O

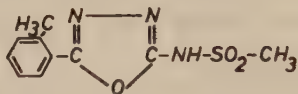
3.947 mg Substanz: 0.583 ml N₂ bei 28.3° C und 738.5 Torr

12.37 mg Substanz: 5.05 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 47.42 H 4.38 N 16.59 S 12.66

Gef.: C 47.13 H 4.37 N 16.26 S 13.09

2-N-Methylsulfonylamino-5-o-tolyl-1.3.4-oxdiazol (57u)



Aus 2.64 g (15 mMol) N-Dichlormethylen-methylsulfonyl-
amid und 1.50 g (10 mMol) o-Toluylsäurehydrazid,
analog 57 a.

Schmp. 144° - 145° (aus Acetonitril)

Ausbeute: 2.02 g (80 % d.Th.)

Analyse: C₁₀H₁₁N₃O₃S (253.3)

4.928 mg Substanz: 8.571 mg CO₂ und 1.923 mg H₂O

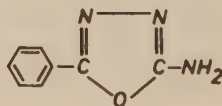
2.941 mg Substanz: 0.434 ml N₂ bei 28.4° C und 738.5 Torr

12.36 mg Substanz: 5.08 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 47.42 H 4.38 N 16.59 S 12.66

Gef.: C 47.46 H 4.37 N 16.24 S 13.18

2-Amino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (60)⁴²⁾



10.0 g (50 mMol) Benzoylthiosemicarbazid und 50.0 g (224 mMol) Blei(II)oxid werden in 400 ml Äthanol 24 Stunden unter Rühren zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Bleisulfid abgetrennt und das Lösungsmittel verdampft. Es bleibt eine weiße Substanz zurück, die nach dem Umkristallisieren aus Äthanol bei 244° - 245° schmilzt. (Lit.: Fp. 245°)

Ausbeute: 5.77 g (70 % d.Th.)

Analyse: $C_8H_7N_3O$ (161.2)

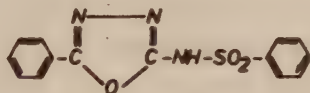
5.889 mg Substanz: 12.867 mg CO_2 und 2.330 mg H_2O

3.171 mg Substanz: 0.757 ml N_2 bei $28.2^{\circ}C$ und 729.5 Torr

Ber.: C 59.62 H 4.38 N 26.07

Gef.: C 59.63 H 4.43 N 25.97

2-N-Benzolsulfonylamino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol (61a)



0.48 g (3 mMol) 2-Amino-5-phenyl-1.3.4-oxdiazol werden in 10 ml Pyridin gelöst, dazu gibt man unter kräftigem Schütteln 1.06 g (6 mMol) Benzolsulfochlorid. Anschließend wird bis zum Verschwinden des Benzolsulfochloridgeruches auf dem Wasserbad erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit 6 n HCl angesäuert. Dabei fällt eine weiße Substanz aus, die bis zur Chloridfreiheit mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert wird.

Schmp. $227^{\circ} - 229^{\circ}$

Ausbeute: 0.81 g (91 % d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{11}N_3O_3S$ (301.3)

3.996 mg Substanz: 8.149 mg CO_2 und 1.371 mg H_2O

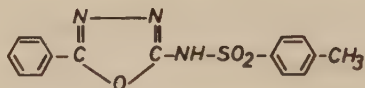
4.826 mg Substanz: 0.617 ml N_2 bei $25.4^{\circ} C$ und 728.5 Torr

11.90 mg Substanz: 4.06 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 55.80 H 3.68 N 13.95 S 10.64

Gef.: C 55.65 H 3.84 N 14.02 S 10.94

2-N-p-Toluolsulfonylamino-5-phenyl-1,3,4-oxdiazol (61b)



Aus 0.48 g (3 mMol) 2-Amino-5-phenyl-1,3,4-oxdiazol und

1.14 g (6 mMol) p-Toluolsulfochlorid analog 61 a.

Schmp. $234^{\circ} - 236^{\circ}$ (aus Acetonitril)

Ausbeute: 0.68 g (73 % d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{13}N_3O_3S$ (315.4)

5.590 mg Substanz: 11.702 mg CO_2 und 2.113 mg H_2O

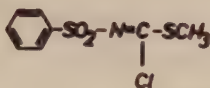
5.114 mg Substanz: 0.626 ml N_2 bei $26.2^{\circ} C$ und 728 Torr

11.16 mg Substanz: 3.70 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 57.12 H 4.16 N 13.33 S 10.17

Gef.: C 57.13 H 4.23 N 13.38 S 10.67

N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid (67a)



In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler werden 13.5 g (50 mMol) N-(Bis-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid in 100 ml Tetra-chlorkohlenstoff gelöst. In diese Lösung tropft man langsam 13.4 g (100 mMol) Sulfurylchlorid. Dann wird bei Raumtemperatur 1 Stunde gerührt, anschließend 1/2 Stunde auf 60° erwärmt und das Lösungsmittel entfernt; der ölige Rückstand erstarrt nach kurzer Zeit im Kühlschrank und kann aus absol. Äther umkristallisiert werden. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 65° - 66°.

Ausbeute: 11.9 g (93 % d.Th.)

Analyse: $C_8H_8ClNO_2S_2$ (249.7)

4.418 mg Substanz: 6.198 mg CO_2 und 1.494 mg H_2O

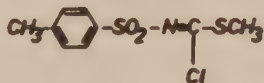
4.170 mg Substanz: 0.211 ml N_2 bei 26.7° C und 730.5 Torr

15.22 mg Substanz: 12.05 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 38.53 H 3.24 N 5.63 S 25.69

Gef.: C 38.28 H 3.78 N 5.54 S 25.38

N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid (67b)



Aus 6.9 g (25 mMol) N-(Bis-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid und 6.7 g (50 mMol) Sulfurylchlorid analog 67 a.

Schmp. 89° - 90° (aus absol. Äther)

Ausbeute: 7.6 g (89 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_{10}ClNO_2S_2$ (263.8)

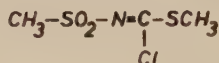
3.630 mg Substanz: 5.460 mg CO_2 und 1.105 mg H_2O

3.959 mg Substanz: 0.197 ml N_2 bei $27.7^{\circ} C$ und 716 Torr

Ber.: C 40.97 H 3.83 N 5.32

Gef.: C 41.05 H 3.41 N 5.32

N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid (67c)



Aus 9.9 g (50 mMol) N-(Bis-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid und 13.4 g (100 mMol) Sulfurylchlorid analog 67 a.

Schmp. 52° - 53° (aus absol. Äther)

Ausbeute: 10.1 g (74 % d.Th.)

Analyse: $C_3H_6ClNO_2S_2$ (187.7)

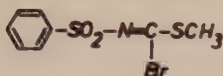
3.677 mg Substanz: 2.576 mg CO_2 und 0.975 mg H_2O

4.168 mg Substanz: 0.279 ml N_2 bei $27.1^{\circ} C$ und 740.5 Torr

Ber.: C 19.20 H 3.23 N 7.46

Gef.: C 19.12 H 2.97 N 7.42

N-(C-Brom-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid (68)



In einen Dreihalskolben mit Tropftrichter, Rührer und Rückflußkühler werden zu 13.5 g (50 mMol) N-(Bis-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren langsam 15.9 g (100 mMol) Brom in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Danach wird etwa 2 Stunden auf 60° erhitzt und dann das Lösungsmittel sowie überschüssiges Brom entfernt. Das zurückbleibende Öl erstarrt zu einer kristallinen Masse, die aus Äther umkristallisiert werden kann und farblose Kristalle bildet, die bei 68° - 69° schmelzen.

Ausbeute: 5.9 g (39 % d.Th.)

Analyse: C₈H₈BrNO₂S₂ (294.2)

3.603 mg Substanz: 4.288 mg CO₂ und 0.889 mg H₂O

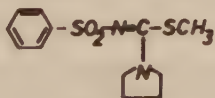
3.362 mg Substanz: 0.149 ml N₂ bei 28.6° C und 724 Torr

8.00 mg Substanz: 5.35 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 32.66 H 2.74 N 4.76 S 21.79

Gef.: C 32.48 H 2.76 N 4.78 S 21.44

N-(C-pyrrolidino-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid (70a)



2.50 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-

benzolsulfonamid in 20 ml wasserfreiem Benzol werden bei Raumtemperatur unter Rühren mit einer Lösung von 1.42 g (20 mMol) Pyrrolidin in 10 ml wasserfreiem Benzol versetzt. Es wird anschließend noch 3 Stunden gerührt, vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach einiger Zeit im Kühlschrank. Aus Äthanol umkristallisiert bilden sich farblose Kristalle, die bei 98° - 99° schmelzen.

Ausbeute: 2.12 g (74 % d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$ (284.4)

4.317 mg Substanz: 8.01 mg CO_2 und 2.13 mg H_2O

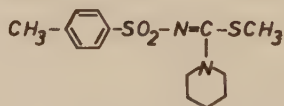
5.230 mg Substanz: 0.441 ml N_2 bei 25.0° C und 763 Torr

6.717 mg Substanz: 4.76 ml n/50 Jodlösung

Ber.: C 50.67 H 5.67 N 9.85 S 22.55

Gef.: C 50.64 H 5.52 N 9.70 S 22.72

N-(C-piperidino-methylmercapto-methylen)-p-toluol-
sulfonamid (70b)



Aus 1.32 g (5 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid und 0.85 mg (10 mMol) Piperidin analog 70 a.

Schmp. 111° - 112° (aus Toluol/Petroläther)

Ausbeute: 1.5 g (97 % d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{20}N_2O_2S_2$ (312.5)

2.895 mg Substanz: 5.693 mg CO_2 und 1.715 mg H_2O

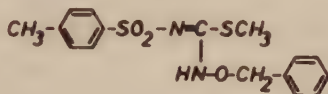
3.965 mg Substanz: 0.339 ml N_2 bei $26.4^\circ C$ und 730 Torr

17.32 mg Substanz: 10.65 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 53.81 H 6.45 N 8.98 S 20.56

Gef.: C 53.66 H 6.62 N 9.36 S 19.67

N-(Methylmercapto-p-toluolsulfonylimino-methyl)-
O-benzylhydroxylamin (70c)



Aus 2.65 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid und 3.9 g (20 mMol) O-Benzylhydroxylamin analog 70 a.

Schmp. $95^\circ - 96.5^\circ$ (aus Toluol/Petroläther)

Ausbeute: 2.6 g (76 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{18}N_2O_3S_2$ (350.5)

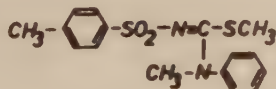
4.184 mg Substanz: 8.400 mg CO_2 und 1.935 mg H_2O

2.412 mg Substanz: 0.180 ml N_2 bei $29.4^\circ C$ und 738.5 Torr

Ber.: C 54.83 H 5.18 N 7.99

Gef.: C 54.79 H 5.18 N 8.19

N-(C-methylanilino-methylmercapto-methylen)-p-toluol-
sulfonamid (70d)



Aus 2.65 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid und 2.14 g (20 mMol) N-Methylanilin analog 70 a.

Schmp. $93^{\circ} - 94^{\circ}$ (aus Äthanol)

Ausbeute: 3.0 g (89 % d.Th.)

Analyse: $C_{16}H_{18}N_2O_2S_2$ (334.5)

4.452 mg Substanz: 9.36 mg CO_2 und 2.17 mg H_2O

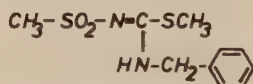
4.934 mg Substanz: 0.360 ml N_2 bei $25.0^{\circ} C$ und 763 Torr

7.358 mg Substanz: 4.39 ml n/50 Jodlösung

Ber.: C 57.44 H 5.43 N 8.38 S 19.17

Gef.: C 57.38 H 5.45 N 8.39 S 19.13

N-(C-benzylamino-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid (70e)



Aus 1.88 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid und 2.14 g (20 mMol) Benzylamin analog 70a.

Schmp. $54^{\circ} - 55^{\circ}$ (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.15 g (83 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_2S_2$ (258.4)

5.113 mg Substanz: 8.679 mg CO_2 und 2.526 mg H_2O

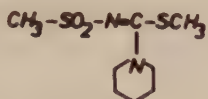
4.329 mg Substanz: 0.436 ml N_2 bei $31.1^{\circ} C$ und 731.5 Torr

12.55 mg Substanz: 9.70 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 46.48 H 5.46 N 10.85 S 24.82

Gef.: C 46.32 H 5.53 N 10.85 S 24.78

N-(C-piperidino-methylmercapto-methylen)-methyl-
sulfonamid (70f)



Aus 1.88 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid und 1.70 g (20 mMol) Piperidin analog 70a.
Schmp. 109° - 110° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.0 g (84 % d.Th.)

Analyse: C₈H₁₆N₂O₂S₂ (236.4)

4.332 mg Substanz: 6.501 mg CO₂ und 2.661 mg H₂O

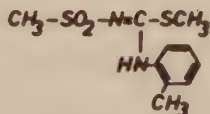
3.306 mg Substanz: 0.384 ml N₂ bei 26.8° C und 733.5 Torr

11.82 mg Substanz: 10.25 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂-Lösung

Ber.: C 40.64 H 6.83 N 11.86 S 27.13

Gef.: C 40.95 H 6.87 N 12.76 S 27.80

N-(C-o-toluidino-methylmercapto-methylen)-methyl-
sulfonamid (70 g)



Aus 1.88 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid und 2.14 g (20 mMol) o-Toluidin analog 70 a.

Schmp. 69° - 70° (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.2 g (85 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_2S_2$ (258.4)

3.543 mg Substanz: 6.122 mg CO_2 und 1.789 mg H_2O

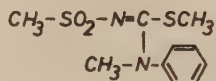
4.340 mg Substanz: 0.427 ml N_2 bei $27.0^\circ C$ und 733.5 Torr

17.00 mg Substanz: 13.25 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 46.48 H 5.46 N 10.85 S 24.82

Gef.: C 47.15 H 5.65 N 10.81 S 25.02

N-(C-methylanilino-methylmercapto-methylen)-
methylsulfonamid (70h)



Aus 1.88 g (10 mmol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid und 2.14 g (20 mmol)

N-Methylanilin analog 70 a.

Schmp. $70^\circ - 71^\circ$ (aus Äthanol)

Ausbeute: 2.0 g (77 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_{14}N_2O_2S_2$ (258.4)

2.215 mg Substanz: 3.721 mg CO_2 und 1.102 mg H_2O

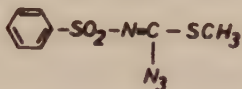
3.432 mg Substanz: 0.352 ml N_2 bei $26.4^\circ C$ und 732.5 Torr

11.16 mg Substanz: 8.60 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$ -Lösung

Ber.: C 46.48 H 5.46 N 10.85 S 24.82

Gef.: C 45.84 H 5.57 N 11.27 S 24.71

N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid (75a)



2.5 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid werden in 20 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung gibt man in einem Guß 1.30 g (20 mMol) Natriumazid in 3 ml Wasser hinzu und läßt das Gemisch bei Raumtemperatur 6 Stunden unter kräftigem Rühren aufeinander einwirken. Während dieser Zeit färbt sich die Methylenchloridschicht gelb. Nach dem Abtrennen im Scheidetrichter wird die organische Phase mit CaCl_2 getrocknet, anschließend das Lösungsmittel verdampft.

Das zurückbleibende gelblich gefärbte Öl wird chromatographisch über neutrales Aluminiumoxid "Woelm" gereinigt.

Ausbeute: 1.82 g (71 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_2$ (256.3)

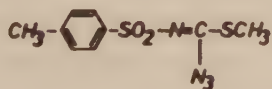
3.980 mg Substanz: 5.464 mg CO_2 und 1.113 mg H_2O

4.640 mg Substanz: 0.951 ml N_2 bei 23.9°C und 729 Torr

Ber.: C 37.49 H 3.15 N 21.86

Gef.: C 37.46 H 3.13 N 22.60

N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid (75b)



Aus 2.64 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid und 1.30 g (20 mMol)

Natriumazid analog 75 a.

Ausbeute: 1.7 g (63 % d.Th.)

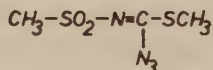
Analyse: $C_9H_{10}N_4O_2S_2$ (271.2)

2.424 mg Substanz: 0.470 ml N_2 bei $27.6^\circ C$ und 740.5 Torr

Ber.: N 20.66

Gef.: N 21.45

N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid (75c)



Aus 1.88 g (10 mMol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-methylsulfonamid und 1.30 g (20 mMol)

Natriumazid analog 75 a.

Ausbeute: 1.01 g (52 % d.Th.)

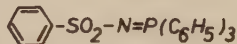
Analyse: $C_3H_6N_4O_2S_2$ (194.2)

4.348 mg Substanz: 1.080 ml N_2 bei $24.2^\circ C$ und 743 Torr

Ber.: N 28.85

Gef.: N 27.89

N-Benzolsulfonyl-triphenylphosphin-imin (83a)



1.28 g (5 mMol) N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)-benzolsulfonamid werden in 20 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit einer Lösung von 1.31 g (5 mMol) Triphenylphosphin in 10 ml Tetrahydrofuran unter Rühren bei

Raumtemperatur versetzt. Bei Raumtemperatur wird 3 Stunden gerührt, dann das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand aus Äthanol umkristallisiert.

Schmp. 160° - 161° (Lit.: Fp. $157-158^{\circ}$)⁵⁷⁾

Ausbeute: 2.0 g (95 % d.Th.)

Analyse: $C_{24}H_{20}NO_2PS$ (417.5)

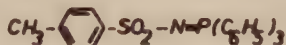
3.650 mg Substanz: 9.166 mg CO_2 und 1.554 mg H_2O

1.415 mg Substanz: 0.045 ml N_2 bei $26.3^{\circ}C$ und 727.5 Torr

Ber.: C 69.04 H 4.83 N 3.36

Gef.: C 68.53 H 4.76 N 3.16

N-p-Toluolsulfonyl-triphenylphosphin-imin (83b)



Aus 0.68 g (2.5 mMol) N-(C-Azido-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid und 0.66 g (2.5 mMol)

Triphenylphosphin analog 83 a.

Schmp. 190° - 191° (aus Benzol) (Lit.: Fp. 187°)⁵⁶⁾⁵⁷⁾

Ausbeute: 0.98 g (91 % d.Th.)

Analyse: $C_{25}H_{22}NO_2PS$ (431.5)

3.355 mg Substanz: 8.565 mg CO_2 und 1.499 mg H_2O

2.601 mg Substanz: 0.081 ml N_2 bei $28.4^{\circ}C$ und 740.5 Torr

Ber.: C 69.58 H 5.14 N 3.25

Gef.: C 69.67 H 5.00 N 3.35

N-Benzolsulfonyl-triphenylphosphin-imin (83a) aus
Benzolsulfonylazid und Triphenylphosphin

0.92 g (5 mMol) Benzolsulfonylazid in 10 ml Benzol
und 1.31 g (5 mMol) Triphenylphosphin in 10 ml Benzol
werden bei Raumtemperatur zusammengegeben und 3 Stunden
gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels fällt
eine farblose Substanz aus, die nach dem Umkristalli-
sieren aus Benzol bei 159° - 160° schmilzt.

Ausbeute: 2.02 g (96 % d.Th.)

Analyse: $C_{24}H_{20}NO_2PS$ (417.5)

4.200 mg Substanz: 10.568 mg CO_2 und 1.934 mg H_2O

2.528 mg Substanz: 0.071 ml N_2 bei $27.0^{\circ}C$ und 737 Torr

Ber.: C 69.04 H 4.83 N 3.36

Gef.: C 68.67 H 5.15 N 3.03

N-p-Toluolsulfonyl-triphenylphosphin-imin (83b) aus
p-Toluolsulfonylazid und Triphenylphosphin

Aus 0.99 g (5 mMol) p-Toluolsulfonylazid und 1.31 g
(5.0 mMol) Triphenylphosphin wie vorstehend beschrieben.

Schmp. 190° - 191° (aus Benzol)

Ausbeute: 2.0 g (93 % d.Th.)

Analyse: $C_{25}H_{22}NO_2PS$ (431.5)

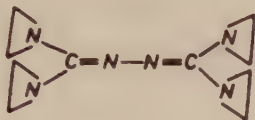
3.674 mg Substanz: 9.395 mg CO_2 und 1.717 mg H_2O

4.037 mg Substanz: 0.108 ml N_2 bei $26.8^{\circ}C$ und 737 Torr

Ber.: C 69.58 H 5.14 N 3.25

Gef.: C 69.80 H 5.23 N 2.96

Tetra-(1-aziridinyl)-2,3-diazabutadien (90a)



3.71 g (10 mMol) Diisocyan-tetrabromid werden in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und 1.6 g (40 mMol) fein gepulvertes Natriumhydroxid hinzugefügt. Unter Eiskühlung und intensivem Rühren werden 3.44 g (80 mMol) Äthylenimin zugetropft; anschließend wird die Lösung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumbromids und dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleibt ein farbloses Öl, das nach einigen Tagen im Kühlschrank kristallisiert. Schmp. 134° - 135° (aus Essigsäureäthylester)

Ausbeute: 1.5 g (68 % d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_{16}N_6$ (220.3)

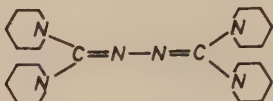
3.283 mg Substanz: 6.498 mg CO_2 und 2.138 mg H_2O

0.868 mg Substanz: 0.300 ml N_2 bei $28.4^{\circ}C$ und 735 Torr

Ber.: C 54.51 H 7.29 N 38.15

Gef.: C 54.01 H 7.29 N 37.85

Tetra-(1-piperidinyl)-2,3-diazabutadien (90b)



Aus 3.71 g (10 mMol) Diisocyan-tetrabromid und 6.8 g
(80 mMol) Piperidin analog 90 a.

Schmp. 148.5° - 149.5° (aus Essigsäureäthylester)

Ausbeute: 2.9 g (76 % d.Th.)

Analyse: C₂₂H₄₀N₆ (388.6)

3.844 mg Substanz: 9.543 mg CO₂ und 3.550 mg H₂O

2.733 mg Substanz: 0.535 ml N₂ bei 28.2° C und 739 Torr

Ber.: C 67.99 H 10.38 N 21.63

Gef.: C 67.75 H 10.33 N 21.57

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von
Herrn Professor Dr. Horst Böhme geleiteten Institut
für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung
und unter Anleitung von

Herrn Dozent Dr. Richard Neidlein

Für die großzügige Unterstützung und vielseitige
Hilfe möchte ich Herrn Professor Böhme und Herrn
Dr. Neidlein an dieser Stelle sehr herzlich danken.

Lebenslauf

Am 6. Januar 1938 wurde ich, Walter Hans Haußmann, als Sohn des Apothekers Hans Haußmann und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Heim, in München geboren.

Die Volksschule besuchte ich von 1944 - 1948 in Kulmbach, dann bis November 1949 die dortige Oberrealschule. Nach unserer Übersiedlung nach Bamberg gehörte ich bis Juli 1952 der Oberrealschule in Bamberg an. Anschließend besuchte ich die Städt. Höhere Handelsschule in Bamberg und trat im Februar 1955 an die Städt. Wirtschaftsoberrealschule in Regensburg über. Von Juli 1955 bis August 1956 verbrachte ich ein Jahr als Austauschschüler in Minneapolis, Minnesota, USA. Nach meiner Rückkehr besuchte ich weiterhin die Schule in Regensburg, die ich im Juli 1958 mit dem Reifezeugnis verließ.

Nach zweijähriger Praktikantenzeit in der väterlichen Apotheke in Bamberg legte ich im September 1960 in Bayreuth die pharmazeutische Vorprüfung ab. Im WS 1960/61 begann ich mit dem Pharmaziestudium an der Universität in Erlangen und wechselte im WS 61/62 an die Universität in Marburg über, wo ich im Oktober 1963 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte. Im November 1964 erhielt ich die Bestallung als Apotheker.

Seit April 1964 arbeitete ich an meiner Dissertation unter der Leitung von Herrn Dozent Dr. R. Neidlein am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg, wo ich seit April 1966 die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle innehave.

Seit September 1966 bin ich mit der Apothekerin Renate Mosell aus Kassel verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Böhme, Dann, Dimroth, Drawert, Eiden, Fleischmann, Haug, Hesse, Kating, Kessler, Kuhn, Leuschner, List, Meuwesen, Musso, Schmid, Schmitz, Schwemmler, Schneider, Severin, Siegert, Stachel, v. Stosch, Walcher, Witzel, Zinner.

